

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—97501

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和59年(1984) 6月5日

C 01 B 3/38

7918—4G

B 01 J 23/44

7624—4G

C 01 C 1/04

6953—4G

C 07 C 29/15

7457—4H

31/04

7457—4H

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 45 頁)

⑮ 水素に富んだ気体を製造する方法

⑯ 発明者 ポール・フラナガン

⑰ 特 願 昭58—179530

⑱ 出 願 昭58(1983) 9月29日

優先権主張 ⑲ 1982年 9月30日 ⑳ 米国(US)  
㉑ 430147

㉒ 発明者 ロナルド・エム・ヘック  
アメリカ合衆国ニュージャージー  
イ州08825 フレンチタウン・ボ  
ツクス42 アールディーナンパー  
2

アメリカ合衆国マサチューセツ  
州01532 ノースボロ・デビス  
トリート243

㉓ 出 願 人 エンゲルハート・コーポレーシ  
ョン

アメリカ合衆国ニュージャージー  
イ州08830 イセリン・ウッドア  
ペニューサウス70

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

最終頁に続く

明 細 書

1 [発明の名称]

水素に富んだ気体を製造する方法

2 [特許請求の範囲]

1. 炭化水素質原料、 $H_2O$ および酸素含有酸化  
剤気体を含有する入口流を少なくとも該炭化水素  
質原料の接触酸化を開始するのに充分な高さの予  
備加熱温度に予備加熱し、そして該予備加熱した  
入口流を第一の触媒区域(24a)中に導入して  
その中で接触部分的酸化を行うことにより水素に  
富んだ気体を製造する方法において、

(a) 第一の触媒区域(24a)がその中に伸び  
ている複数の気体流通路を有しそしてその中に分  
散されている触媒有効量のパラジウムおよび白金  
触媒成分を有する一体化物体(27)を含有し、  
該第一の触媒区域(24a)中に導入する炭化水  
素質原料、 $H_2O$ および酸素の量を該入口流中で  
少なくとも約0.5の $H_2$ 対Cの比および少な  
くとも約0.2の $O_2$ 対Cの比を保つが該原料の

全ての炭素を $CO_2$ に酸化させるのに必要な化学  
理論的量の酸素より少ないように調節し、

(b) 該第一の触媒区域(24a)中の予備加熱  
した入口流を該一体化物体(27)上で該パラジウ  
ムおよび白金触媒成分と接触させてその中で少な  
くとも充分量の該炭化水素原料の接触酸化を開始  
および持続させて、該第一の触媒区域(24a)  
中で未酸化のC、もしくは存在しているならそれ  
より高級な炭化水素をC。以下の炭化水素類に分  
解させるのに少なくとも充分高いような高温を得、  
ここで該一体化物体(27)の少なくとも一  
部の温度は該入口流の発火温度より少なくとも約  
1221℃高く、それにより主として水素、炭素酸  
化物類および該軽質炭化水素類を含有する第一の  
触媒区域流出物を生成し、そして

(c) 第一の触媒区域流出物を水素に富んだ気体  
として取り出す、

ことを特徴とする方法。

2. さらに炭化水素質原料が炭化水素原料であ

り、そして段階(b)で得られる高温が該第一触媒区域流出物中に残存している炭化水素を外部から熱をそれに供給する必要なしに触媒的に水蒸気リホーミングするのに十分な高さであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. さらに該第一の触媒区域(24a)が該一体化物体上に担持されている耐火性酸化金属担体層上に広がっているパラジウム、白金および、任意にロジウム触媒成分を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1または2項に記載の方法。

4. さらに毎時1触媒容量当たり少なくとも100,000容量の容量速度を該第一の触媒区域(24a)中で保つことを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

5. さらに該第一の触媒区域(24a)中に導入する炭化水素質原料、 $H_2$ Oおよび酸素の量をその中で約0.5~5の $H_2$ O対C比および約0.2~0.8の $O_2$ 対C比を与えるように調節することを特徴とする特許請求の範囲第1または2項

に記載の方法。

6. さらに該方法をほぼ大気圧から142kg/cm<sup>2</sup>までの圧力において実施することを特徴とする特許請求の範囲第1または2項に記載の方法。

7. さらに該第一の触媒区域流出物を高温に保ちながら該第一の触媒区域(24a)から白金族金属水蒸気リホーミング触媒(31)を中に含有している第二の触媒区域(24b)に送り、そして該第二の触媒区域(24b)中で該水蒸気リホーミング触媒(31)と接触させて該第一の触媒区域流出物中の炭化水素類を $H_2$ Oと反応させてそこから水素および炭素酸化物類を生成させ、そして該第二の触媒区域(24b)の流出物を水素に富んだ気体として取り出すことを特徴とする特許請求の範囲第1または2項に記載の方法。

8. さらに毎時1触媒容量当たり少なくとも100,000容量の容量速度を該第一の触媒区域(24a)中で保ち、そして毎時1触媒容量当た

り約2,000~20,000容量の容量速度を該第二の触媒区域(24b)中で保つことを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の方法。

9. さらに該方法をほぼ大気圧の圧力から142kg/cm<sup>2</sup>までの圧力において実施することを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の方法。

10. さらに該酸化剤気体が酸素に富んでいる空気を含みそしてそこで該第一の触媒区域(24a)中に導入する原料、 $H_2$ Oおよび酸素の量を該入口流中で約0.5~5の $H_2$ O対C比および約0.35~0.65の $O_2$ 対C比を維持するように調節し、そして該第二の触媒区域(24b)の該流出物が冷却された合成気体を含み、該冷却された合成気体中の一酸化炭素を $H_2$ Oと反応させて水素を生成し、硫黄含有化合物類および $H_2$ Oを該合成気体から除去し、該合成気体をアンモニア合成過程(286, 290, 292, 298)中に通して水素を窒素とアンモニア合成触媒上でアンモニア合成条件において反応させ、そし

てアンモニアを該アンモニア合成過程から生成物として取り出すことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

11. さらに該炭化水素質原料が炭化水素原料であり、入口流(240)中の空気を少なくとも約3.3容積%の、好適には約3.3~5.0容積%の酸素まで富化し、そして予備加熱温度が約427~760℃であることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の方法。

12. さらに該第一の触媒区域(24a)中に導入する原料、 $H_2$ O、空気および酸素の量を該入口流(240)中で約1~4の $H_2$ O対C比および約0.5~0.6の $O_2$ 対C比を与えるように調節し、そして該方法を高圧で実施することを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の方法。

13. さらに該第一の触媒区域(242a)を約954~1316℃の温度に保ち、そして該第一の触媒区域流出物を該第二の触媒区域(242b)中に実質的に同一の温度で導入することを特

徴とする特許請求の範囲第11項記載の方法。

14. さらに該酸化剤気体が酸素を含有しそして該第一の触媒区域(142a)中に導入する原料、 $H_2$ 、Oおよび酸素の量を該入口流(136)中で約0.5~3の $H_2$ 、O対C比および約0.35~0.65の $O_2$ 対C比を維持するように調節し、そして該第二の触媒区域の該流出物が合成気体を含有し、該合成気体を冷却しそして硫黄含有化合物類および $H_2$ 、Oを該合成気体から除去し、該合成気体をメタノール合成過程(148、150、154、156、160、166)中を通して水を炭素酸化物類とメタノール合成触媒上でメタノール合成条件において反応させ、そしてメタノールを該メタノール合成過程から生成物として取り出すことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

15. さらに該炭化水素質原料が炭化水素原料であり、そして予備加熱温度が約472~760℃であることを特徴とする特許請求の範囲第14項

記載の方法。

16. さらに該第一の触媒区域(142a)中に導入する原料、 $H_2$ 、Oおよび酸素の量を該入口流(136)中で約1~2.5の $H_2$ 、O対C比および約0.5~0.6の $O_2$ 対C比を維持するように調節し、そして該方法を高圧で実施することを特徴とする特許請求の範囲第15項記載の方法。

17. さらに該第一の触媒区域を約954~1316℃の温度に保ち、そして該第一の触媒区域流出物を該第二の触媒区域中に実質的に同一の温度で導入することを特徴とする特許請求の範囲第15項記載の方法。

18. さらに該炭化水素質原料が石炭気化方法の液体炭化水素副生物を含有し、そこでは石炭を水蒸気および酸素と反応させて(i)メタン化して合成の天然ガスを生成する気化剤合成気体、および(ii)該液体炭化水素副生物を製造し、そしてここで該入口流を約649℃以下の温度に予備

加熱し、そして該一体化物(27)の少なくとも一部の温度は該入口流の発火温度より少なくとも約139℃高いが約1,093℃以下であり、該酸化剤気体が酸素を含み、そして該第一の触媒区域中に導入する液体炭化水素副生物、 $H_2$ 、Oおよび酸素の量を、該入口流(378)中で約0.5~5の $H_2$ 、O対C比および約0.15~0.4の $O_2$ 対C比を維持するように調節し、それにより主としてメタン、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、 $H_2$ 、OおよびC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>炭化水素類を含有する第一の触媒区域流出物を生成し、そこで該流出物を処理区域(384、342)に通して二酸化炭素および水をそれから除去し、このように処理した第一の触媒区域流出物を二次的合成気体として取り出し、そして該気化剤合成気体および該二次的合成気体をメタン化区域(390)中でメタン化してそれから合成の天然ガスを与えることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

19. さらに該第一の触媒区域流出物を高温に保

ちながら該第一の触媒区域(380a)から中に水蒸気リホーミング触媒を含有している第二の触媒区域(380b)に通し、そして該第一の触媒区域流出物を該第二の触媒区域(380b)中で該水蒸気リホーミング触媒(31)と接触させてその中の炭化水素類を $H_2$ 、Oと反応させてそれから水素および炭素酸化物類を生成し、そして該第二の触媒区域流出物を該流出物として該処理区域(384、342)に送ることを特徴とする特許請求の範囲第18項記載の方法。

20. さらに予備加熱温度が約427~649℃であることを特徴とする特許請求の範囲第19項記載の方法。

21. さらに該第一の触媒区域(380a)を約760~1093℃の温度に保ち、そして該第一の触媒区域流出物を該第二の触媒区域(380b)中に実質的に同一の温度で導入することを特徴とする特許請求の範囲第19項記載の方法。

22. さらに該炭化水素質原料が通常は気体の炭

化水素原料であり、該酸化剤が酸素を含有し、そして該第一の触媒区域(442a)中に導入する原料、H<sub>2</sub>Oおよび酸素の量を該入口流中で約0.5~5のH<sub>2</sub>O対C比および約0.4~約0.65のO<sub>2</sub>対C比を維持するように調節し、該第二の触媒区域(442b)の流出物が水素、一酸化炭素および二酸化炭素を含有している気体混合物を含み、そしてそれを二酸化炭素除去区域(448)に送り、そこで二酸化炭素をそれから分離し、分離した二酸化炭素を該入口流(440)に入口流が約5~20モル%の二酸化炭素を含有するのに十分な量で再循環させ、そして該第二の触媒区域(442b)の二酸化炭素除去後流出物を水素および炭素酸化物類を含有している合成気体として得ることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

23. さらに水素および炭素酸化物類を含有する該合成用気体を炭化水素合成反応器(458)に通しそこでCOおよびH<sub>2</sub>を反応させて異なる分

子種の通常は液体の炭化水素類を含む炭化水素類を生成し、生成した炭化水素類を生成物および副生物流に分離し、そして生成した炭化水素物類の副生物流を該入口流(440)に該炭化水素原料の一部として再循環させ、そして炭化水素類の生成物流を取り出すことにより、該合成気体から通常は液体の炭化水素類を合成することの特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

24. さらに予備加熱温度が約427~760℃でありそして該方法を高圧で実施することを特徴とする特許請求の範囲第23項記載の方法。

25. さらに該第一の触媒区域(442a)を約954~1316℃の温度に保ち、そして該第一の触媒区域流出物を該第二の触媒区域(442b)中に実質的に同一の温度で導入することを特徴とする特許請求の範囲第23項記載の方法。

26. 第一の触媒区域の触媒有効金属類が10~90重量%の、好適には25~75重量%のパラジウムおよび90~100重量%の、好適には75

~25重量%の白金を含む特許請求の範囲第1または7項に記載の方法。

27. 第二の触媒区域の触媒有効金属類が90~100重量%の、好適には80~60重量%の白金および10~90重量%の、好適には20~40重量%のロジウムを含む特許請求の範囲第26項記載の方法。

28. 第一の触媒区域の触媒有効金属類が60~40重量%のパラジウムおよび40~60重量%の白金を含む特許請求の範囲第26項記載の方法。

### 3 [発明の詳細な説明]

本発明は自動的熱リフォーミング(auto thermal reforming)およびその使用方法に関するものであり、より詳細には接触部分的酸化方法および任意に水蒸気リフォーミング方法を用いて炭化水素質原料、例えば炭化水素原料から水素含有気体を製造する自動的熱的方法に関するものである。本発明は、水素および炭素を選択されたモル比で含有

しているアンモニア合成気体の製造およびアンモニア製造のためのその利用；水素および炭素酸化物類を選択されたモル比で含有しているメタノール合成気体の製造およびメタノール製造のためのその利用；気化剤(gasifier)である合成の天然ガスを製造するための石炭の気化から生じる石炭誘導液体炭化水素副生物からの合成の天然ガスの製造；並びに天然ガスまたはメタンの水素および炭素酸化物類を含有している合成気体への転化および通常は液体の炭化水素類の合成用のためのその利用を包含している絶々の方法における使用に良く適している。

水蒸気リフォーミングは軽質炭化水素原料から水素を発生させるための良く知られた方法であり、そしてそれは水蒸気および炭化水素原料の混合物を適当な触媒、普通はニッケル、と接触させながら該混合物に熱を供給することにより実施する。水蒸気リフォーミング反応は下記の如く表わすことができる：



ここで下記の平衡が成り立つ傾向があり、



その結果吸熱的である全体の反応は下記の如くまとめることができる：



水蒸気リホーミングは一般に、脱硫されそして窒素化合物類を除去するために処理されているパラフィン系ナフサおよび比較的軽質の原料に限定されている。その理由は比較的重質の炭化水素類の水蒸気リホーミングの試みの難しさ並びに硫黄および窒素化合物類による水蒸気リホーミング触媒の被毒のためである。従って、重質の原料を水蒸気リホーミング用に適する水素に富んだ気体に転化するための経済的な方法が要求されていた。

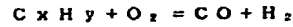
炭化水素原料から水素を得るための他の公知の方法は部分的酸化方法である。この方法では原料を燃料に富んだ形態に保たれている酸化区域中に

接触自動的熱リホーミング」により証されている如く当該技術で公知である。自動的熱リホーミングはそこでは、加えられた水蒸気の下における接触部分的酸化の利用と定義されており、それは同時に（接触部分的酸化を用いて）水蒸気リホーミングが得られるので水素収率を増加させるといわれている。該論文はニッケル触媒の粒状床の利用を開示しており、その中に水蒸気、空気およびNo. 2燃料油を含む炭化水素燃料供給物を射出して水素および炭素酸化物類を含有している気体を生成する。

ドイツの刊行物であるBrennstoff-Chemie 48, No. 4, 23頁(1985)で、Von P. Schaulder はガソリンの自動的熱リホーミング用のパディッシュ・アニリン・アンド・ソーダ・ファブリック(BASF)方法を記載している。該方法は第一の粒状化されたニッケル触媒区域を使用している。生成物気体の一部分は該方法に再循環される。

水蒸気リホーミング区域の炭化水素原料上向き

原料の一部分だけが酸化されるようにして加えられる。部分的酸化反応は下記の如く表わすことができる：



水蒸気を部分的酸化反応容器中に射出して原料および部分的酸化反応の生成物と反応させることもできる。該方法は接触反応ではなくして反応を完了させるためには高圧を必要とし、その結果比較的高い酸素消費をもたらす。一方、部分的酸化方法はパラフィン系ナフサより重い炭化水素液体を容易に取扱うことができそして炭化水素原料源として石炭さえも利用できるという利点を有する。

炭化水素液体類の接触自動的熱リホーミングも、1981年4月5～9日にテキサス州、ヒューストンにおけるAmerican Institute of Chemical Engineers' 80th National Meetingで発表されたMaria Flytzani-Stephanopoulos およびGerald E. Voecks による論文「炭化水素液体類の

流の半分以上を転化するための接触部分的酸化を実施するための貴金属の触媒一体化物の使用の開示事項は、R. M. Yarrington, I. R. Feins, および H. S. Hwang による「炭化水素供給原料類の自動的熱リホーミングにおける使用のための水蒸気リホーミング触媒類の評価」という題の要約中に開示されている(1980年7月14～16日のサンジエゴにおけるナショナル・フュエル・セル・セミナー)。該論文はほとんどコークスを生成しないで軽質オレフィン類を水蒸気リホーミングするためのロジウムの特異な能力を記しており、そして全体的な金属含有量が一定に保たれているような種々の白金対全体の金属の比を有する一連の白金-ロジウム触媒に対して得られた結果を記している。

この出願の譲受人に譲渡されている米国特許明細書第4, 054, 407号は、一体化物体上に分散された白金族金属触媒成分を用いる二段階接触的燃焼法を開示している。二段階に対しては

少なくとも化学量論的量の空気が供給され、そして水蒸気は使用されない。

この出願の譲受人に譲渡されている米国特許明細書第3, 481, 722号は、第一段階で白金族金属触媒を用いる通常は液体の炭化水素類の水蒸気リホーミング用の二段階方法を開示している。水蒸気および水素、ここで後者は炭化水素原料の部分的分解により得ることができる、を該方法への原料と混合する。

本発明に従うと、炭化水素原料、 $H_2$ 、 $O$ および酸素含有酸化剤気体を含む入口流を好適には約427~760℃の温度であるがいずれの場合も好ましくは該炭化水素原料の接触酸化を開始するのに少なくとも充分高い予備加熱温度に加熱し、そして該予備加熱した入口流を第一の触媒区域(24a)中に導入しその中で接触部分的酸化を行うことによる水素に富んだ気体を製造する方法が提供される。該方法は下記の如き(a) - (c) 段階を特徴とする。

くとも一部分の温度は該入口流の発火温度より少なくとも約121℃高く、それにより主として水素、炭素酸化物類および上記の軽質炭化水素類を含む第一の触媒区域流出物を生成する。(c) 第一の触媒区域流出物を水素に富んだ気体として取り出す。

本発明の一面は、さらに炭化水素原料が炭化水素原料であり、そして段階(b)で得られる高温が該第一の触媒区域流出物中に残存している炭化水素を外部からの熱をそれに供給する必要なしに接触的に水蒸気リホーミングするのに充分な高さであることを特徴とする。

本発明の他の面は一種以上の下記の特徴により特徴づけられる：該第一の触媒区域が該一体化物体上に担持されている耐火性酸化金属担体層上に広がっているパラジウム、白金および、任意にロジウム触媒成分を含有すること；該第一の触媒区域中で毎時1触媒容量当たり少なくとも100, 900容量の容量速度を保つこと；該第一の触媒

(a) 第一の触媒区域(24a)がそれらの中に伸びている複数の気体流通路を有しそしてその中に分散されている触媒の有効量のパラジウムおよび白金触媒成分を有する一体化物体を含有し、該第一の触媒区域中に導入する炭化水素原料、 $H_2$ 、 $O$ および酸素の量を該入口流中で少なくとも約0.5、好ましくは約0.5~6の $H_2$ 、 $O$ 対Cの比および少なくとも約0.2、好ましくは約0.2~0.8の $O_2$ 対Cの比を保つが、該原料の全ての炭素を $CO_2$ に酸化させるのに必要な化学量論的より少ない酸素量を維持するように調節する。(b) 予備加熱された入口流を該第一の触媒区域中で該一体化物体上で該パラジウムおよび白金触媒成分と接触させてその中で少なくとも充分量の該炭化水素原料の接触酸化を開始および持続させて該第一の触媒区域中で未酸化のC、もしくは存在しているならそれより高級な炭化水素をC、以下の炭化水素類に分解させるのに少なくとも充分高いような高温を得、該一体化物体の少な

区域流出物を高温に保ちながら該第一の触媒区域から白金族金属水蒸気リホーミング触媒を中に含有している第二の触媒区域に送り、そして該第二の触媒区域中で該水蒸気リホーミング触媒と接触させて該第一の触媒区域流出物中の炭化水素類を $H_2$ 、 $O$ と反応させてそれから水素および炭素酸化物類を生成し、そして該第二の触媒区域(24b)の流出物を水素に富んだ気体として取り出すこと；該第二の触媒区域中で毎時1触媒容量当たり少なくとも約2, 000~20, 000容量の容量速度を保つこと；該方法をほぼ大気圧から142kg/cm<sup>2</sup>までの圧力において実施すること；および該第一の触媒区域の白金族金属触媒がパラジウム、白金、および任意にロジウム触媒成分を含有し、そして第二の触媒区域の水蒸気リホーミング触媒が白金およびロジウムを含有すること。

本発明の主要面は特別な目的に対する水素に富んだ合成気体の利用に関するものであり、そして

さらに下記の特徴を有する：

メタノールの製造用には、第一の触媒区域の流出物を依然として高温にある間に第二の触媒区域に送りそしてその中で白金族金属水蒸気リホーミング触媒と接触させて流出物中の炭化水素類を $H_2O$ と反応させて水素および炭素酸化物類を生成する。自動的熱リホーミング器の第二の触媒区域の水素に富んだ流出物を冷却することもでき、そして硫黄含有化合物類および $H_2O$ をそれから除去し、それを次にメタノール合成過程に送って水素を炭素酸化物類とメタノール合成触媒上でメタノール合成条件において反応させ、そしてメタノール生成物を該メタノール合成過程から取り出すことができる。酸素を酸化剤気体として使用し、そして炭化水素質原料は好適には炭化水素原料である。有利には、入口流の予備加熱温度は約 $427 \sim 760^\circ C$ である。該第一の触媒区域は好適には約 $954 \sim 1316^\circ C$ の温度に保ち、そして該第一の触媒区域流出物を該第二の触媒区域中

に実質的に同一の温度で導入する。1容量の触媒当たり毎時少なくとも100, 000容量の生産量の容量流速を第一の触媒区域中で保ち、そして好適には1容量の触媒当たり毎時約2, 000 $\sim$ 20, 000容量の生産量の容量流速を第二の触媒区域中で保つ。

アンモニアの製造用には、自動的熱リホーミング器の第二の触媒区域の水素に富んだ流出物をそれから熱除去して合成気体を冷却することができ、それを次に反応区域に送って、その中の一酸化炭素を $H_2O$ と反応させて水素を生成する。硫黄含有化合物類および $H_2O$ を該合成気体から除去し、それを次にアンモニア合成過程に通して水素を窒素とアンモニア合成触媒上でアンモニア合成条件において反応させる。次にアンモニアを該アンモニア合成過程から生成物として取り出す。入口流中の空気対酸素の割合は、入口流中の空気が少なくとも約33容量%の、好適には約33 $\sim$ 50容量%の、酸素に富んだ空気を与えるような

ものであり、そして炭化水素質原料は好適には炭化水素原料である。有利には、入口流の予備加熱温度は約 $427 \sim 760^\circ C$ であり、該第一の触媒区域を約 $954 \sim 1316^\circ C$ の温度に保ち、そして該第一の触媒区域流出物は該第二の触媒区域中に実質的に同一の温度で導入する。合成気体に加える酸素は好適には空気として加え、そして加える空気の量は合成気体の窒素含有量を約2.9 $\sim$ 3.1:1モル比の水素対酸素とするように計算する。好適には、第一の触媒区域中に導入する原料、 $H_2O$ 、空気および酸素の量を入口流中で約1 $\sim$ 4の $H_2O$ 対Cの比および約0.5 $\sim$ 0.6の $O_2$ 対Cの比を保つように調節する。

石炭気化液体からの合成の天然ガスの製造は下記の如くである。石炭気化方法では、石炭を水蒸気および酸素と反応させて(1)メタン化されて合成天然ガスを生成する気化剤合成気体および(11)液体炭化水素調生物を製造する。二次的合成合成気体を(11)の液体炭化水素調生物から

後者を炭化水素質原料として使用しそしてそれを $H_2O$ および酸化剤気体としての酸素と一緒に第一の触媒区域に送ることにより製造する。該入口流を少なくとも炭化水素調生物液体の接触酸化を開始するのに充分な高さの温度であるが約 $649^\circ C$ 以下の温度に予備加熱する。有利には、約0.5 $\sim$ 5の $H_2O$ 対C比および約0.15 $\sim$ 0.4の $O_2$ 対C比を入口流中で保つ。予備加熱温度は約 $427 \sim 649^\circ C$ であり、そして第一の触媒区域を約 $760 \sim 1093^\circ C$ の温度に保つ。第一の触媒区域の流出物は主としてメタン、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、 $H_2O$ および $C_2 \sim C$ 炭化水素類を含有する。二酸化炭素および水を流出物から除去して二次的合成気体を生成させ、それを気化剤合成気体と一緒にメタン化して生成物である合成の天然ガスを提供する。好適には、第一の触媒区域の流出物を依然として高温にある間に、水蒸気リホーミング触媒を含有している第二の触媒区域に送り、そこで第一の触媒区域流出物



を水蒸気リホーミング触媒と接触させてその中の炭化水素類を $H_2O$ と反応させてそれから水素および炭素酸化物類を生成させ、その後上記の処理区域に送る。好適には、炭化水素副生物液体の少なくとも約50重量%を第一の触媒区域中で $C_1$ 炭化水素類に転化させ、そして第一および第二の触媒区域の両方を使用した時には少なくとも約98重量%をそのように転化させる。

通常は気体の炭化水素原料、例えばメタン、からの合成気体およびそれからの通常は液体の炭化水素類の製造には、酸素を酸化剤気体として使用する。そのような場合には、第二の触媒区域の水素に富んだ流出物を二酸化炭素除去区域に通し、そしてその中で二酸化炭素を第二の触媒区域流出物から分離する。二酸化炭素分離流出物は該方法の合成気体を含有する。そのようにして分離した二酸化炭素を入口流に、該入口流が約5~20モル%の二酸化炭素を含有するのに充分な量で再循環させる。合成気体中の $CO$ および $H_2$ を反応さ

せて通常は液体の炭化水素類を包含する異なる分子量の炭化水素類を生成し、そして炭化水素類を生成物および副生物流に分離し、そして後者を好適には入口流に再循環させる。予備加熱温度は好適には約427~760℃であり、そして第一の触媒区域を好適には約954~1316℃の温度に保つ。

本発明の接触部分的酸化面は、炭化水素類から水素に富んだ気体類を製造するための非常に効率のよい方法を提供して、比較的小型のそして簡単な装置中で優れた収率を与える。このようにして製造した水素に富んだ気体類は、接触部分的酸化装置に対する原料と比べて第二の触媒区域中での水蒸気リホーミング用にさらに適している。第一および第二の触媒区域の好適な組合せにより、水素に富んだ合成気体を得るための非常に効率のよいそして用途の広い方法が提供される。

本発明の好適態様では、分散された白金およびパラジウムをその上に有する触媒一体化物中で発

熱反応である接触部分的酸化が生じる。いくつかの水蒸気リホーミングが接触部分的酸化区域中でも生じるようであり、そしてそれにより吸熱的水蒸気リホーミングが部分的酸化段階により発生する熱の一部を吸収する限り一体化部分中で得られる温度を幾分緩和する。しかしながら、接触部分的酸化区域中の正味の反応は発熱的であり、従って該区域を発熱的触媒区域として言及する。発熱的な接触部分的酸化区域は一体化触媒担体を含有し、その上に白金族金属触媒が分散されている。そのような触媒は、例えば天然ガスまたはパラフィン系ナフサの加圧気体状のそして比較的軽質の炭化水素液体の他に、例えばディーゼル油、No. 2 燃料油、および石炭誘導液体の如き比較的軽質の炭化水素液体類の部分的な酸化において効果的に触媒作用を与えることができる。例えば従来の非接触部分的酸化の如き非接触燃焼方法と比較して、上記の接触部分的酸化は、原料の一部を酸化させそして存在しているなら重質原料供給

物を軽質炭化水素類に分解するために、反応物質の温度をその後の処理のために上昇させながらより少量の酸素およびより低い湿度水準の使用を可能とする。一般に、炭化水素原料供給物の少なくとも約半分を接触部分的酸化区域中で部分的に酸化して主として一酸化炭素および水素を生成し、そしてその後の吸熱的水蒸気リホーミング用に利用することができる熱を生成する。接触部分的酸化区域中に導入する酸素の実質的に全てが、接触部分的酸化段階で消費される。酸素は適当な「酸素含有酸化剤気体」により供給することができる。その語は特許請求の範囲中で空気、酸素に富んだ空気、酸素または他の気体と混合された酸素を包含するように使用されている。接触酸化区域中で維持する温度において生成物である水素および第一の区域中で使用する触媒の存在下において、未酸化の $C_2$ 以上の炭化水素原料のある程度の水素化分解が生じて、 $C_2$ 以下の軽質化合物類を生成する。接触部分的酸化区域からの流出物気

体は主として $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 、およびオレフィンを包含している $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 、および他のそれ以下の炭化水素類を含有しており、そしてそれは原料供給物、 $\text{H}_2\text{S}$ および $\text{COS}$ の硫黄含有量に依存している。

本発明により提供される特徴の組合せにより種々の型の炭化水素質原料を水素に富んだ気体に転化するための非常に効率のよいそして融通性のある方法が提供される。例えば、本発明の部分的酸化工程により提供される特徴の組合せは、炭化水素原料類を包含する種々の型の炭化水素質原料を炭素酸化物類および空気に富んでいてもよい水素に富んだ気体に転化させることによる合成気体を製造するための非常に効率のよい方法を提供する。石油および石炭誘導炭化水素類の他に、例えばメタンの如き炭素含有化合物類を提供するための生物誘導原料、および／または水素、酸素および窒素を化合物中でまたは元素状で、本発明に従って処理することができる。そのような炭化水

素質原料は炭化水素原料のように硫黄および硫黄化合物類も含有することができる。原料の硫黄含有量が充分高いなら、第二図中に示したような硫黄処理区域が普通必要であろう。酸素および／または空気が炭化水素質原料中に適当な量で存在しているなら、それらは該方法用の「空気」の少なくとも一部分を提供することができ、従って該方法に導入する大気空気または他の酸化剤気体を減じることができる。一体化パラジウムおよび白金含有部分的酸化触媒の使用が、普通は水素含有合成気体の発生用に適していない重質炭化水素原料供給物を含む種々の原料供給物の取扱いにおける大きな融通性を与える。

一体化物体担持触媒の低い圧力降下および高い容量速度生産量により、第一の触媒区域中の触媒の寸法および容量が減じられる。触媒金属として白金族金属類を使用すると卑金属触媒の使用と比較して非常に低い触媒金属負荷量になる。これは、卑金属と比べてはるかに高い白金族金属の価

格にもかかわらず装置寸法の減少および生産速度の増加の点で全体的に良好な経済性を与える。一体化白金パラジウム金属の部分的酸化触媒は種々の原料供給物の取扱いにおいておよび特別な目的用に設定された特徴を有する水素に富んだ気体の製造において大きな融通性を与える。白金族金属触媒の利用により、触媒を不活性化させる炭素の沈着を伴わずに比較的非常に低い $\text{H}_2\text{O}$ 対 $\text{C}$ および $\text{O}_2$ 対 $\text{C}$ 比における操作が可能になる。

#### 一体化部分的酸化触媒

部分的酸化触媒は一体化担体、すなわちその中全体にわたって伸びている複数の微細分割された気体流通路を有する一種以上の一体化物体からなる型の担体上に用意する。そのような一体化担体はしばしば「蜂の巣」型担体と称されておりそして当技術で良く知られている。そのような担体の好適な型は耐火性の実質的に不活性の硬い物質から製造されており、それは例えば約1,800℃までの高温においてその形および充分な機械

的強度を保つことができる。典型的には、担体は低い熱膨張係数、良好な熱衝撃抵抗性および必ずしも常にではないが低い熱伝導性を示す物質から選択する。そのような担体用の二種の一般的な型の構成物質が公知である。一つは一種以上の金属酸化物類、例えばアルミナ、アルミナ-シリカ、アルミナ-シリカ-チタニア、ムライト、コルジエライト、ジルコニア、ジルコニア-スピナル、ジルコニア-ムライト、炭化珪素など、からなる陶器状の多孔性物質である。約1,093℃以下の操作用の特に好適なそして商業的に入手可能な構成物質はコルジエライトであり、それはアルミナ-マグネシア-シリカ物質である。約1,093℃以上の操作を包含する適用のためには、アルミナ-シリカ-チタニア物質が好適である。蜂の巣状一体化担体は商業的に種々の寸法および形状のものを入手することができる。典型的には、一体化担体は例えばその中全体に伸びている規則的な多角形断面の複数の平行している気体流通路を

有する一般に円筒状の構造（断面が丸いかまたは脚型である）のコルジエライト部材である。気体流通路は典型的には、1平方インチの表面積当たり約50～1,200の、好適には200～600の気体流通路を与えるような大きさである。

担体用の第二の主な型の好適な構成物質は、熱および酸化抵抗性の金属、例えばステンレス鋼などである。一体化担体類は典型的にはそのような物質類から、平らなおよび波形の金属シートを一方の上に他方を重ねて置きそして積重ねたシートを波形に平行な軸の周りに環状配置に巻いてその中全体に伸びている複数個の微細な平行している気体流通路を有する円筒形の物体を与えることにより製造する。シートおよび波形は、典型的には1平方インチの管状ロールの末端表面積当たり約50～1,200の範囲にあることができる所望の数の気体流通路を与えるような大きさである。

例えばコルジエライトまたはアルミナ-シリカ

-チタニアの如き陶器状の金属酸化物物質類は微分多孔性でありそしてきめが粗いが、それにもかかわらずそれらは触媒担体条件に関して比較的低い表面積を有している。ステンレス鋼または他の金属担体はもちろん本質的に滑らかである。従って、適当な高表面積の耐火性金属酸化物支持体層を担体上に沈着させて、微細分散された触媒金属をその上に広げられる支持体として作用させる。当技術で公知であるように、一般に40以下の原子価を有する元素の周期律表のII、IIIおよびIV族の一種以上の金属類の酸化物類が支持体層として満足 of いくものである。好適な高表面積支持体コーティング類はアルミナ、ペリリア、ジルコニア、バリアーアルミナ、マグネシア、シリカおよび二種以上の前記のものの混合物である。

最も好適な支持体コーティングはアルミナであり、その中でも最も好適なものは安定化された高表面積の遷移アルミナ、例えばガンマ（好適）、カイ、ユータ、カッパ、テータおよびデルタ型並

びにそれらの混合物類である。例えば希土類金属酸化物類および／またはアルカリ土類金属酸化物類の如き一種以上の安定剤類を遷移アルミナ中に（普通は安定化されたコーティングの2～10重量%を構成する量で）含有させてそれを一般的に切ましくない比較的低表面積を有するアルファ・アルミナへの高温相転移に対して安定化させることもできる。例えば一種以上のランタン、セリウム、プラセオジウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウムおよびマグネシウムの酸化物類を安定剤として使用することができる。ランタンおよびバリウムの酸化物類の特殊な組合せが好適な安定剤である。

接触部分的酸化触媒は白金およびパラジウムの他にロジウムも含有することができる。白金族金属を任意に一種以上の卑金属類、特に元素の周期律表のIV族の卑金属類並びにVB、VIBおよびVII族の金属類、で補充することもできる。好適には、一種以上のクロム、銅、バナジウム、コバル

ト、ニッケルおよび鉄をこのように使用することができる。

部分的酸化用に望ましい触媒類は下記の性質を有すべきである：それらは入口における酸化から出口における還元まで変化する条件下で効果的に作用しなくてはならない；それらは約427～1315℃の温度範囲にわたって相当な温度変性を伴うことなく効果的に作用しなければならない；それらは一酸化炭素、オレフィン類および硫酸化合物類の存在下で効果的に作用しなければならない；それらは好適には炭素とH<sub>2</sub>Oの反応に触媒作用を与えて一酸化炭素および水素を生成しそれにより触媒表面上に低水準の炭素だけを許するようにして低水準のコーキングを与えるべきであり；それらは例えば硫酸およびハロゲン化合物類の如き一般的な毒からの毒性に抵抗性でなければならない；さらにこれらの条件の全ては同時に満足されなければならない。例えば、ある種の他の部分は適当である触媒類において一酸化炭素は低

温において触媒金属により保有可能であり、それによりその活性を減少または改質することができる。白金およびパラジウムの組合せが本発明の目的用の非常に効率的な酸化触媒である。一般に、白金-パラジウム組合せ触媒の触媒活性は個々の触媒活性の算術的組合せだけではなく、開示されている範囲の割合の白金およびパラジウムは前記の望ましい性質を有しことが見出され、そして特にかなり広い範囲の炭化水素質の、特に炭化水素の、原料を高温操作および触媒浴に対して良好な抵抗性を有しながら処理する際に効率のよくしかも効果的な触媒活性を供することが見出された。

下記のデータはそれぞれメタンの酸化に関するパラジウム、ロジウムおよび白金の効果を比較しており、そしてさらにそれぞれメタンの酸化に関するパラジウム-白金、パラジウム-ロジウムおよび白金-ロジウム組合せ触媒類の効果も比較している。

ルミナ・フリットをアルミナ球上に沈着させ、そしてこのようにしてコーティングさせた球を浅い床中に置き、そして1(容積)％メタン99(容積)％空気供給物をほぼ大気圧において触媒中に通すことにより試験した。触媒に供給される試験気体流を周期的に加熱するために電気加熱器を使用し、そして指定された温度における転化結果を各加熱サイクルの加熱および冷却相の両方で得た。

結果を下表I-Aに示す。

表I-A

試料番号	PGM (モル比)	点火温度 °F
4063U-1	Pd:Pt(1:1)	610
4063R-1	Pd:Rh(1:1)	710
4063V-1	Pt:Rh(1:1)	730

表I-Aの触媒類は上記の技術により白金族金属類を含浸させたランタナ-クロミア-アルミナ・フリットを包含している。該フリットは下記の組成を有する：

成分	重量%
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94.4

ランタナ-クロミアで安定化されたアルミナに次に白金族金属類を含浸させ、そして空気中で230°下において4時間そして1600°下においてさらに4時間か焼した。異なる白金族金属負荷量の三種の触媒を下記の如く製造した：

試料番号	重量%			合計PGM
	Pd	Pt	Rh	
4063U-1	3.42	5.95	-	9.37
4063R-1	4.58	-	4.52	9.10
4063V-1	-	5.82	3.14	8.76

白金族金属(PGM)を含浸させた生成したア

表I-A (続き)

指定された温度(°F)において転化された元のメタン含有量の重量%

試料番号	800°	700°	800°	900°	1000°	1100°
4063U-1	-	3	10	26	60	80
4063R-1	-	-	2	5	8	12
4063V-1	-	-	1	1	3	5

これらのデータは白金パラジウム触媒が広い範囲の温度にわたってメタンの接触酸化を促進させる能力を示している。

任意にロジウムを白金およびパラジウムと共に含有できる。本発明の組合された白金族金属触媒類は、触媒上に相当な炭素の沈着をもたらさずにH<sub>2</sub>O対炭素(原料中の炭素原子)および酸素対炭素の非常に低い比において反応に触媒作用を与える能力の点で相当有利である。この重要な特徴は、処理しようとする入口流中のH<sub>2</sub>O対CおよびO<sub>2</sub>対Cの比の選択において融通性を与える。

本発明の触媒中で使用される白金族金属類は触

媒組成物中で適当な形で、例えば元素状金属類として、または存在している他の白金族金属(類)との合金もしくは金属間化合物類として、または存在している他の白金族金属(類)との化合物類として、または白金族金属の酸化物の加き化合物類として、存在できる。特許請求の範囲中で使用されているようなパラジウム、白金および/またはロジウム「触媒成分」または「触媒成分類」という語はいずれかの適当な形で存在している特定の白金族金属(類)を包含するように意図されている。一般に、特許請求の範囲または明細書中で白金族金属(類)触媒成分類はいずれかの適当な触媒型の一つ以上の白金族金属類を包含している。表I-Aはパラジウム-ロジウムおよび白金-ロジウム組合せ物類はメタン酸化用にはむしろ非効果的であることを示している。メタン酸化触媒としてのロジウムの有効性は1500°Aの比較的高い焼温度により減じられる。触媒の製造で使用される比較的低い焼温度、すなわち110

0°Aにおいては、ロジウムは良好なメタン酸化特性を保有する。しかしながら、本発明の接触部分的酸化触媒は1100°Aよりかなり上の範囲において操作されるかもしれず、それは多分メタン酸化用のロジウムの有効性も減じるであろう。

表I-Aの結果が得られた試験では、その上にフリットが分散されているような一体化物体ではなく、むしろアルミナ球上に分散されている白金族金属-含浸フリット床を使用した。フリット-コーティングされた球の床は過度の圧力降下を避けるために浅い深さを有していた。400セル/インチ<sup>2</sup>の一体化物体の幾何学的構造は、コーティングされた球の床よりも反応物気体に露呈される幾何学的表面積は大きい。本発明の接触部分的酸化反応は包含される温度において非常に迅速である。従って、触媒物体の表面上の触媒金属類は主として反応に包含される。コーティングされた球を用いる試験の結果は一体化物体を用いた結果を示しているが、同等の結果を得るために後者

を用いると球上の金属負荷量と比べて低い触媒金属負荷量を使用できる。

表I-Bは、指定された白金族金属類を含浸させてあるセリアで安定化されたアルミナ・フリットが一体化担体上に分散されてあるような一体化物体-担持触媒の試験結果を示している。アルミナ・フリットは表I-B中に指定されている負荷量を与えるような一種または二種の白金族金属類を含浸させてある5重量%のCeO<sub>2</sub>と残りの量のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなっている。触媒を空気中で500°Cにおいて2時間焼し、そして次に空気中で1800°Aにおいて24時間熟成した。

下記の組成を有する二種の試験気体類AおよびBを触媒中に通した:

組成	(質量) ppmまたは容量%	
	A	B
O <sub>2</sub>	3%	3%
CO	1%	1%
CO <sub>2</sub>	10%	10%

H <sub>2</sub> O	10%	10%
NO	500 ppm	500 ppm
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	300 ppm	-
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	300 ppm
N <sub>2</sub>	残り	残り

表I-Bは、項目T<sub>50</sub>のところに示されている存在している成分の元の量の50重量%の転化用に必要な温度(°C)および項目T<sub>75</sub>のところに75重量%の転化用に必要な温度を示している。従って比較的低い温度は比較的大きい活性の触媒を示している。得られた結果は下記の如くである: 一体化担体上の白金族金属(PGM)は1立方インチの一体化触媒当たりの白金族金属のグラム数として示されている。

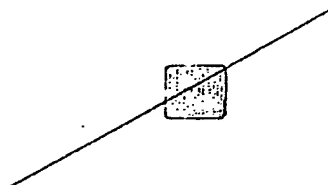


表 I - B

触媒 試料 番号	PGM		
	重量比 Pt: Pd	PGM負荷量 Pt/Pd(g/in <sup>2</sup> )	総 PGM負荷量 (g/in <sup>2</sup> )
1.	100:00	0.51/-	.051
2.	82:18	.044/.010	.054
3.	58:42	.027/.019	.048
4.	25:75	.011/.031	.042
5.	0:100	-.038	.038
6.	11:88	.003/.025	.028
7.	100:0	.035/-	.035
8.	70:30	.034/.014	.048

試験気体 A

成分	CO		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
%転化率	T <sub>50</sub>	T <sub>75</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>75</sub>
触媒試料番号	℃		℃	
1.	325	335	325	335
2.	270	275	280	290
3.	235	250	260	305
4.	235	245	260	320
5.	230	235	245	270
6.	270	275	275	315
7.	345	355	350	365
8.	255	265	285	290

試験気体 B				
成分	CO		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
%転化率	T <sub>50</sub>	T <sub>75</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>75</sub>
触媒試料番号	℃		℃	
1.	265	275	470	565
2.	280	285	545	615
3.	260	285	485	640
4.	260	270	465	585
5.	245	255	440	510
6.	245	255	430	555
7.	320	330	485	550
8.	245	250	485	585

表 I - B のデータは、白金だけの触媒と比べた際にパラジウム含有触媒がそれぞれエチレンの 50% および 75% の転化率を得る時の比較的低い

温度を示している。上記の如く、パラジウムの他に白金が存在していると、別の種類の効果的な触媒作用を与え、並びに増加された触媒耐抵抗性も与える。

本発明に従って使用できる部分的酸化触媒組成物の製造例を下記の実施例 1 中に示す。

#### 実施例 1

(a) 229 g の 5 重量% CeO<sub>2</sub> - 95 重量% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末（主としてその中にセリアを加えることにより安定化されたガンマ・アルミナ）をモノエタノールアミン中に溶解された H<sub>2</sub> Pt (OH)<sub>2</sub> として 21 g の Pt を含有している溶液を加えて合計 229 ml の容量とした。5 分間混合した後、25 ml の水酢酸を加え、そして物質をさらに 5 分間混合し、その後乾燥し、次に空気中で 350℃ において 1 時間半か焼して自由流動性粉末を生成した。

(b) 同様にして、229 g の 5 重量% CeO<sub>2</sub> - 95 重量% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末に Pd

( $\text{NO}_2$ )、として21gのPdを加えた。物質を混合し、そして絶えず混合しながら18mlの $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液を用いて還元した。含浸させた粉末を乾燥し、そして次に空気中で375℃において1時間半か焼した。

(c) それぞれ200gの粉末(a)および(b)を適当量の粉碎用媒体を有する1/2ガロンの寸法のボール・ミルに加えた。粉末に20mlの水酢酸および550mlの $\text{H}_2\text{O}$ を加えた。試料を16時間ボール・ミル粉碎した。生成したスラリーは43%の固体含有量、4.0のpHおよび337cpsの粘度を有し、そして3.66インチの直径、3インチの長さおよび1平方インチの端部表面積当たりの400個の気体流通路(四角の断面積)を有するコーニング・コルジェライト一体化物をコーティング用に使用した。コーティングは一体化物をスラリー中に2分間浸漬し、過剰のスラリーをしたたらせ、そして高圧空気を用いて気体流通路から過剰のスラリーを吹

出すことにより実施された。生成したスラリーコーティングされた一体化物を110℃で乾燥し、そして空気中で500℃において30分間か焼した。処理された触媒物体は1:1の白金対パラジウムの重量比において1立方フィートの触媒物体容量当たり238gの白金族金属を含有しており、白金族金属はセリアで安定化されたアルミナ「ウォッシュ・コート」支持体層上に分散されていた。触媒物体は1立方フィートの触媒物体容量当たり1.4gの安定化されたアルミナ・ウォッシュ・コートを含有していた。

本発明に従って使用しうる一連の部分的酸化触媒組成物類は、異なる触媒金属類の報告されている負荷量を得るために適当に改変しながら実質的に実施例1に記載されている工程により製造された。下記の物質のそれぞれは一体化触媒組成物であった。CPO-5と固定されている触媒以外は、各場合とも蜂の巣状担体はコーニング社製のC-400コルジェライト担体(1平方インチの

端部表面積当たりに400個の気体流通路)。CPO-5触媒はデュポンにより商標TORVEXとして販売されているアルファ・アルミナ一体化物体土にあり、そして1平方インチの端部表面積当たり64個の気体流通路を有していた。コーニング社製のコルジェライト一体化物は断面が四角い気体流通路を有しており、TORVEX一体化物のものは断面が六角型であった。触媒上の白金族金属の量は1立方フィートの一体化触媒当たりの元素状白金族金属のグラム数で与えられる。挙げられている順番での白金族金属の重量比はかっこ内に示されている。すなわち、表1中の触媒CPO-1は例えば白金およびパラジウムを1部の白金対1部のパラジウムの重量比で含有している。各場合とも、耐火性金属酸化物コーティングはアルミナであり、主として上記の如く安定化されたガンマ・アルミナからなっており、安定剤のそれぞれの重量%が示されており、残りは実質的にアルミナからなっている。

表1

触媒	PGM	PGM金属
	金属成分	g/ft <sup>2</sup>
CPO-1	Pt, Pd(1:1)	218
CPO-2	Pt, Pd(1:1)	188
CPO-3	Pt, Pd(1:4)	275
CPO-4	Pt, Pd(1:0)	310
CPO-5(*)	Pt, Pd(1:1)	200
CPO-6	Pt, Pd, Rh (9.5:8.5:1)	230
CPO-7	Pt, Pd(1:1)	188

表1 (続き)

触媒	アルミナ支持	
	支持体コーティング中の重量%および安定剤	体コーティングg/in <sup>2</sup> (重量%)
CPO-1	5% セリア	1.27
CPO-2	5% セリア	1.64
CPO-3	5% セリア	1.79
CPO-4	5% セリア	2.32
CPO-5 (*)	5% セリア	1.26
CPO-6	5% セリア	1.47
CPO-7	2.5% ランタン	1.84
	2.5% バリウム	

(\*) T O R V E X アルファ・アルミナ一体化物、その他のものは全てコルジエライト一体化物。

好適な触媒金属類は白金およびパラジウム並びにそれらの組合せ物類、好ましくは約10~90重量%のパラジウム、好適には25~75重量%、より好適には40~60重量%のパラジウ

ム、および約90~100重量%の白金、好適には75~25重量%、より好適には60~40重量%の白金からなる組合せ物類である。一般に、処理しようとする炭化水素原料の硫黄含有量が増加するにつれて、白金対パラジウムの割合が高くなることが好適である。一方、比較的高いメタン含有量を有する原料に関しては、パラジウムの割合が増加することが好適である。

部分的酸化触媒の一体化構造は、粒状支持体触媒の充填床に比較してそれを切切る比較的低い圧力降下を与える。このことは第一の触媒区域中で起きる反応により生じる気体容積の増加の観点から特に重要である。一体化物中で製造される生成物の総モル数はその中に加えられるH<sub>2</sub>O、酸化剤気体および炭化水素原料の総モル数より高い。一体化物の個々の気体流通路は実際に個々の断熱室としても作用し、その結果熱損失の減少および水素化分解の促進を助ける。一体化物担体が例えばコルジエライトの如き陶器状物質からなってい

る時に特にそうであり、該物質は一般に金属基質類よりも良好な熱伝導性を有しており、そしてこの程度まででは陶器型の一体化担体は金属基質一体化担体より好適である。さらに、一体化物体が操作中に加熱され始めるにつれ、一体化物の上向き流部分中の気体は熱により予備加熱され、熱は下向き流の接触部分的酸化から一体化物の入口部分へ移されて、希望する水素化分解および酸化反応を促進する。

#### 水蒸気リホーミング触媒

本発明に従う第二の触媒区域中で任意に使用される水蒸気リホーミング触媒は上記の如き一体化担体を部分的酸化触媒と関連させて使用することもでき、またはそれは例えば球、押出物、顆粒、成型品(例えば環もしくはサドル)などの如き粒状の担体からなることもできる。明細書中および特許請求の範囲中で使用されている「粒状の触媒」などという語は、規則的もしくは不規則的な形の粒子または成型品或いはそれらの組合せ物を

意味する。好適な粒状支持体は約10~200 m<sup>2</sup>/gのBET (Brunnauer-Emmett-Teller) 表面積を有するアルミナ・ペレットまたは押出物である。アルミナまたは上記の如き希土類金属および/またはアルカリ土類金属触媒物類で安定化されているアルミナは、ペレットまたは押出物として使用できる。上記の如くランタンおよびバリウム触媒物類で安定化されたアルミナ粒状支持体が好適である。

水蒸気リホーミング触媒用の触媒的に活性な金属類は、そのような目的用に知られている触媒金属類のいずれを含むこともでき、例えばニッケル、コバルトおよびそれらの混合物類が水蒸気リホーミング触媒として使用するのに良く適している。当技術で知られているように、例えば白金およびロジウムまたはその両者の如き白金族金属類も水蒸気リホーミング用に使用できる。好適な白金族金属水蒸気リホーミング触媒は白金およびロジウムの組合せ物であり、ロジウムは存在してい



る総白金族金属の約10~90重量%、好適には20~40重量%、を構成しており、そして白金は90~10%、好適には80~60%、を構成している。使用される白金およびロジウムの割合は該方法で処理しようとする炭化水素原料の型に依存するであろう。他の白金族金属類も使用できる。例えば、本出願の譲受人に譲渡されている米国特許明細書第3, 481, 722号中に開示されている如く、一種以上の白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、オスミウムおよびルテニウムを水蒸気リホーミング触媒として使用できる。

本発明の接触部分的酸化方法と共に使用される水蒸気リホーミング触媒類は下記の実施例2中に示されている如くして製造できる。

#### 実施例2

(a) 159.9gの $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を1, 650mlの $\text{H}_2\text{O}$ 中に溶解させることにより硝酸バリウム溶液を製造した。284.9g量の

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の硝酸ランタンを硝酸バリウム溶液中で微しく混合することにより硝酸バリウム溶液中に溶解させて、バリウム-ランタン溶液を生成し、それに3, 000gの高表面積ガンマ-アルミナ粉末を加えた。溶液および粉末をシグマ-ブレード・ミキサー中で30分間充分混合した。

(b) 段階(a)から生成した含浸アルミナを1/16インチの直径のダイ中に押し出して、直径が1/16インチで長さが1/4インチ~3/8インチである押出物を与えた。

(c) 段階(b)からの押出物を110°Cで16時間乾燥しそして次に空気中で1050°Cにおいて2時間か焼した。

(d) 42.0gのPtを $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 状でそして18.0gのRhを $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 状でモノエタノールアミン中に溶解させ、そして物質類を $\text{H}_2\text{O}$ 中で結合させて1186mlの容積および濃 $\text{HNO}_3$ を用いる調節後に

0.7のpHを有する溶液を供することにより白金-ロジウム溶液を製造した。

(e) 段階(d)の白金-ロジウム溶液を攪拌コーティング器中で段階(c)で得られた押出物に加えそして30分間混合した。含浸させた押出物を120°Cで4時間乾燥しそして次に空気中で500°Cで30分間か焼した。

SR-1と称される生成した粒状の水蒸気リホーミング触媒は $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{BaO}$ で安定化されたガンマ-アルミナ押出物上に1.4重量%の白金および0.6重量%のロジウムを含有していた。

本発明の部分的接触酸化装置の好適態様を幾分詳細に以下に記す。

#### 反応容器

好適には、本発明の方法で使用される反応器は固定床断熱反応器からなっている。第一図は好適な研究室寸法またはパイロットプラント寸法の一体化反応器1からなる反応器の幾分図式的な解説

を示しており、その中で一体化担体部分的酸化触媒2は通路3を介して水蒸気リホーミング触媒4の床と接触する流れの中に露呈されている。該容器は熱損失を減じそして本質的に固定床断熱反応器を供するように熱絶縁性物質により適当に絶縁されている。流入管6, 7および8はそれぞれ炭化水素原料、水蒸気および酸素を混合器9に供給する。後者は酸素含有気体、好適には空気、として加えることもできる。混合された反応物類を入口管Aを通して部分的酸化触媒2中に加え、次に通路3を介して水蒸気リホーミング床4中に加え、そこから接触された物質を出口管Bを介して除去する。当技術の専門家に公知の方法で使用される弁、流量計および熱交換装置は第一図の図式表示中には示されていない。

容易に水蒸気リホーミングできる供給気体を製造するためのこの接触部分的酸化方法の適合性を例示するために、第一図中に図式的に示されているものに実質的に従う装置中で試験運転を行い、

そこでは一体化固体触媒2は3/4インチの直径および9インチの長さの円筒状の配置であった。水蒸気リホーミング床は、3インチの直径および9-1/4インチの長さの粒状触媒の円筒状の床であった。下記の試験運転を実施し、そして記されている結果が得られた。操作において、反応物を安全手段として炭化水素原料とは別に予備加熱された酸化剤流を用いて予備加熱した。予備加熱後に、各流をよく混合しそして直ちに容器1の部分の酸化触媒2中に供給した。一般に、原料中に存在している全ての酸素が一体化触媒床2中で反応して炭化水素原料の全部ではなく一部分を酸化させて、発熱的酸化反応による温度上昇をもたらした。C<sub>1</sub>以上の炭化水素類の少なくとも一部が触媒床2中でそれより軽質のC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>炭化水素に水素化分解される。触媒床2からの加熱され、部分的に酸化されそして水素化分解された流出物を次に水蒸気リホーミング触媒床4中通し、そこで水蒸気リホーミング反応が起きた。出口Bを

通って除去された生成物気体類を冷却しそして未反応の水および未反応の炭化水素原料を液化しそこから除去した。乾燥気体組成はガスクロマトグラフィにより監視された。一連の試験運転を行い、それは下記の実施例番号により示されている。

第二図を参照すると、炭化水素原料から水素に富んだ気体を与えるために使用される自動的熱リホーミングプラントの図式的表示が示されている。炭化水素原料類、例えばN<sub>0</sub>.2燃料油、液体JP-4から誘導される石炭、または例えばパラフィン系ナフサの如きそれより軽質の原料、を管10を介して予備加熱用の加熱器2中へ送り、そして次に空気および下記の如き水蒸気と混合するための混合器14に送った。加熱器12には空気および適当な燃料がそれぞれ管13および15を通して供給され、燃料気体は積層管17を介して除去された。空気は管16を介して加えられ、それもまた予備加熱用の加熱器12中を通りし

て次に混合器14に送られた。加熱器12中で予備加熱できる水を管18を介して熱交換器20中に加え、その中でそれは下記の如き自動的熱リホーミング器24から出てくる流出物を用いる熱交換により加熱された。過熱された水蒸気が熱交換器20中で発生し、それは水蒸気管2を介して混合器14中に送られた。混合器14中で得られた空気、水蒸気および炭化水素原料の加熱された混合物を入口管26を介して自動的熱リホーミング器24中に加えた。空気および炭化水素流に過熱を供給するのに充分な熱が過熱された水蒸気中で得られるなら、加熱器12を省略できる。

リホーミング器24中では、燃料、水蒸気および空気の混合物は最初に、リホーミング器24の首部分24a内に露呈されている蜂の巣状の一体化固体上に担持されている接触部分的酸化触媒中に送られた。炭化水素原料の全部ではなく一部、好適には少なくとも半分の重量、が首部分24a内に含まれている第一の触媒区域内で接触的に酸

化され、そしてC<sub>1</sub>以上の未酸化の炭化水素類は水素化分解されてそれより軽質の成分類であるオレフィン類を包含するC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>炭化水素類となった。第一の触媒区域からの流出物を次にリホーミング器24の主要本体部分24b内に含まれている第二の水蒸気リホーミング触媒区域中に送ることができ、残存炭化水素類を水素および炭素酸化物類に転化させた。

第三図を参照すると、リホーミング器24の図式的な拡大断面図はそれが鋼製の压力容器21からなっていることを示しており、該容器は容器21からの熱損失を減じるためにその内表面に固定されている熱絶縁剤23を有する。入口開口部25は首部分24aの上向き流の端部、すなわち首部24aの下向き流の反対の端部、に位置している。（「上向き流」および「下向き流」は明細書中および特許請求の範囲中ではリホーミング器装置中の気体流の一般的な方向をさす意味で使用されている。）第三A図中に示されている如く、

垂直に配向されたその気体流通路を有する一体化触媒 27 は首部分 24 a 内に溶接または他の方法で固定されている環状の紐 29 (第 3 A 図参照) からなる手段により首部分 24 a 内に設置されている。

粒状の水蒸気リホーミング触媒の床 31 は主要本体部分 24 b の内部に溶接されるかもしくは他の方法で固定されているかまたはその中に支持されているスクリーン 33 (これは有孔板からなっているてもよい) からなる手段により支持されている。支持用の紐 (示されていない) を本体部分 24 の内部に固定してスクリーンを本体部分 24 中で移動可能な方法で支持することもできる。スクリーン 33 を強化するために横棒 (示されていない) を用いることもできる。出口開口部 35 には主要本体部分 24 b 中で触媒床 31 の下向き流が供給される。

一体化触媒 27 および触媒床 31 のそれぞれの直径はそれぞれリホーミング器 24 の部分 24 a

および 24 b の内径と大体同じであるため、リホーミング器 24 b 中の実質的に全ての気体流 (第 3 図中に記号のない矢印により示されている) が両方の触媒床中に通るようにされている。下記の実施例は本発明の酸化方法が水素に富んだ気体を製造するための水蒸気リホーミングに適している気体類を製造することを示すものである。

### 実施例 3

(a) 実施例 1 に従って製造された一体化性の部分的酸化触媒は下記の組成を有していた:

1 立方フィートの容量当たり 186 g の白金族金属 (PGM)、PGM は白金およびパラジウムを 1:1 の重量比で含有していた。PGM は直径が 1.9 cm で長さが 22.9 cm でありそして 1 平方インチの端面面積当たり 400 個の気体流通路を有するコーニング社製のコルジエライト一体化物上に分散されている主としてガンマ・アルミナ・ウォッシュコートで安定化されているラン

タン・バリア上に広げられていた。一体化物には 1 立方インチ当たり 1.64 g のウォッシュコートが負荷されていた。

(b) 水蒸気リホーミング触媒は直径が 7.82 cm でそして深さが 23.5 cm の充填床中の実施例 2 の 1075 m<sup>3</sup> の触媒 SR-1 により供給されていた。

(c) 炭化水素原料は下記の性質を有する No. 2 燃料油であった:

API 比重: 34.7

蒸留範囲: 374-664°F

硫黄含有量: 1,200 ppm (重量)

ASTM D1319 による炭化水素種類:

芳香族類: 22.0%

オレフィン類: 5.7%

飽和物類: 72.3%

(d) 反応容器は第一図中に図式的に示されている型の固定床断熱反応器であった。安全性の考慮のため、空気からなる酸化剤流は予備加熱器 (第

一図中には示されていない) 中で炭化水素流とは別個に予備加熱されていた。流れを二つの流れに分離し、一方を酸化剤流と配合し、そして他方を炭化水素原料と配合した。予備加熱された流れを第一図中に 9 で図式的に示されている混合器中で良く混合し、そして直ちに部分的酸化触媒に供給した。第一の触媒区域中の部分的酸化触媒 (第一図中の 2) は上記の (a) の一体化触媒を含有しており、そして第二の触媒区域中の水蒸気リホーミング触媒 (第一図中の 4) は上記の (b) の SR-1 触媒を含有していた。

該方法に加えられる水蒸気、空気および炭化水素原料の量は、2.56 の H<sub>2</sub>O 対 C のモル比および 0.41 の O<sub>2</sub> 対 C のモル比を与えるように調節された。入口原料中に含まれる限定量の酸素の全てが完全に反応し、そして反応物物質を発熱的接触酸化反応により水蒸気リホーミング用の充分高い温度に加熱するのに充分な量の炭化水素を酸化した。接触部分的酸化触媒 2 からの流出物は

直ちに水蒸気リホーミング触媒4中に流入しそして次に第一図中に矢印Bにより示されているような出口開口部を介して除去された。

生成物気体を冷却し、そして未反応の水（および未反応の炭化水素油）をそれから液化した。乾燥気体組成はガスクロマトグラフィにより監視され、そして下記の結果が測定され、結果を表IIにまとめた。

表II

## A. 流出物組成および炭化水素転化率

乾燥生成物	乾燥生成物気体組成、モル%	
気体の成分	測定値	N <sub>2</sub> を含まない基準
H <sub>2</sub>	38.6	83.3
CO	8.7	13.9
CO <sub>2</sub>	14.2	22.7
N <sub>2</sub>	37.4	-
CH <sub>4</sub>	0.06	0.1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0	0

リホーミング触媒を用いる水蒸気リホーミングに適していることを示している。

## 実施例4

実施例3中で使用されたのと同じ炭化水素原料を使用し、そしてユナイテッド・キャタリスツ・インコーポレーテッドからG90Cの称号で商業的に入手可能な下記の水蒸気リホーミング触媒を実施例3の(b)項の水蒸気リホーミング触媒の代わりに使用した。

## G90C触媒

## 組成

Ni	15.4重量%
Ca	0.21重量%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	残り

## 性質

表面積:	18.2 m <sup>2</sup> /g
充填かさ密度:	1.2g/ml
全有孔性 (Hg):	0.215ml/g
錠剤型、寸法	0.32cm × 0.32cm

炭化水素 88.7%(\*) 88.7%(\*)

## 転化率

(\*) 反応器に供給される炭化水素の量の重量%

## B. 生産量および温度

容積生産量率、常温および常圧における毎時の1容積当たりの生産量の容積:

一体化部分的酸化触媒 (第一図中の項目2)

= 126.000

粒状の水蒸気リホーミング触媒 (第一図中の項目4)

= 6.500

内部段階温度 (第一図の項目2および4の間)

851℃

平均加熱温度 (第一図の線A)

690℃

出口温度 (第一図の線B)

733℃

実施例3~7のそれぞれにおいて、特に他に示されていること以外は同一の操作条件を使用して炭化水素原料を自動的熱リホーミングした。

下記の実施例は本発明の接触部分的酸化方法からの流出物も商業的に入手可能なニッケル水蒸気

H<sub>2</sub>O対Cのモル比は2.59であり、そしてO<sub>2</sub>対Cのモル比は0.41であった。表IIIにまとめられている結果が得られた。

表III

乾燥生成物	乾燥生成物気体組成、モル%	
気体の成分	測定値	N <sub>2</sub> を含まない基準
H <sub>2</sub>	34.5	58.8
CO	11.5	13.8
CO <sub>2</sub>	11.8	20.3
N <sub>2</sub>	41.3	-
CH <sub>4</sub>	0.75	1.28
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.01	0.02
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.01	0.02
炭化水素	86.7%(*)	86.7%(*)

## 転化率

(\*) 反応器に供給される炭化水素の量の重量%

## B. 生産量および温度

容積生産量率、常温および常圧における毎時の1容積当たりの生産量の容積:

一体化部分的酸化触媒（第一図中の項目2）

= 126, 000

粒状の水蒸気リホーミング触媒（第一図中の項目4）

= 6, 500

内部段階温度（第一図の項目2および4の間）

997℃

予備加熱温度（第一図の線A）

690℃

出口温度（第一図の線B）

793℃

表IIの結果を表IIIの結果と比較すると、ニッケル触媒は水蒸気リホーミング部分中では $\text{No. 2}$ 燃料油の接触部分的酸化からの流出物を転化させるのに有効ではないにもかかわらず接触部分的酸化方法がニッケル触媒を用いる水蒸気リホーミング用に良く適している流出物を提供することを示している。表II中の結果により示されている如く、白金-ロジウム水蒸気リホーミング触媒を使用した時にはほとんど100%の $\text{No. 2}$ 燃料油の転化率が得られるが、それに比較して本発明に従ってニッケル触媒を使用した時には96.7%

であった。また、表中には報告されていないが、ニッケル触媒を使用した時には反応器圧力の降下の急速な増加が観察された。これはニッケル水蒸気リホーミング触媒上のすす沈着によるものであろう。白金族金属触媒類は、相当なすす沈着を伴わずに $\text{H}_2\text{O}$ 対 $\text{C}$ および $\text{O}_2$ 対 $\text{C}$ の比に関して理論的なすす線に非常に近く操作することができた。白金族金属触媒類は炭素酸化反応に触媒作用を与えるようにみえ、それは（例えば水蒸気/炭素反応の如く）触媒上のすす沈着を防止または少なくとも限定するようである。

下記の実施例は本発明の接触部分的酸化方法の別の使用を説明するものである。

#### 実施例5

接触部分的酸化一体化物からの流出物の組成を、水蒸気リホーミング触媒中に通さず直接測定したこと以外は実施例3の工程を繰り返した。

表IV

乾燥生成物 気体の成分	乾燥生成物気体組成、モル%	
	測定値	$\text{N}_2$ を含まない基準
$\text{H}_2$	26.82	50.38
$\text{CO}$	21.08	39.58
$\text{CO}_2$	3.95	7.42
$\text{N}_2$	48.78	-
$\text{CH}_4$	0.95	1.73
$\text{C}_2\text{H}_6$	0.04	0.08
$\text{C}_2\text{H}_4$	0.31	0.58
$\text{C}_3\text{H}_8$	0.08	0.15
$\text{C}_4 =$	0.01	0.02
炭化水素	85%(*)	85%(*)

転化率

(\*) 反応器に供給される炭化水素の量の重量%  
B、生産量および温度

容は生産量率、常温および常圧における毎時の1  
容は当たりの生産量の容量：

一体化部分的酸化触媒（第一図中の項目2）

= 126, 000

粒状の水蒸気リホーミング触媒（第一図中の項目4）

適用不可

予備加熱温度（第一図の線A）

690℃

出口温度（第一図の線B）

861℃

表IV中にまとめられている結果により示されている如く、元の原料供給物の約15%だけが未転化であり、元の炭化水素原料の約85重量%が接触部分的酸化区域中で酸化（および/または水蒸気リホーミングおよび分解）された。流出物のオレフィン含有量は高く、そして $\text{H}_2\text{S}$ および $\text{COS}$ 並びに炭化水素原料の最も耐火性である部分を含有していた。すなわち、本発明の接触部分的酸化方法は $\text{No. 2}$ 燃料油から水蒸気リホーミング可能な流出物を生成できることは理解できるであらう。

多種の水蒸気リホーミング触媒と共に使用するための本発明の接触部分的酸化方法の適合性を下記のデータにより表V中で良く説明する。表Vは多くのリホーミング触媒類の組成を示している。

表V

触媒活性金属類、触媒の重量%として

触媒	Ni	Pl	Rh
SR-1	-	1.4	0.6
SR-3	-	1.4	0.6
SR-7	14.5	-	0.5
SR-11	15.4	-	-
SR-12	14.5	0.35	0.15
SR-13	-	-	2.0
SR-14	-	1.0	1.0
SR-16	-	1.7	0.3
SR-18	-	2.0	-
SR-19	15.0	-	0.5
SR-20	-	1.4	0.6
SR-22	14.5	-	0.5

SR-11以外の全ての組成物類は5重量%のランタン-バリウムで安定化された直径が約1/16インチ(0.156cm)のガンマ-アルミナ・ペレットからなっていた。SR-11は実施例4

触媒は接触部分的酸化装置から得られた流出物を水蒸気リホーミングするために使用された。表VIは炭化水素原料の転化率および未反応の残存炭化水素の型を示している。「未反応のHC型」の項目のところの0の値は特定の炭化水素型の100%の転化を意味する。すなわち、第一の(接触部分的酸化)触媒区域から得られた流出物の組成を、水蒸気リホーミング触媒中で使用される特定の白金族金属類の選択において考慮にいれるべきである。ある種の原料および操作条件に対しては単金属水蒸気リホーミング触媒で充分であるため、白金族金属水蒸気リホーミング触媒類は本発明に従って使用する水蒸気リホーミング触媒用に必ずしも常に必要ではない。

の商業的に入手可能な触媒G90Cであり、そしてSR-19はこの商業的に入手可能な触媒をベースとして使用し、それに指定されている触媒金属を加えた。

表VI

炭化水素原料: No. 2 燃料油

予備加熱温度(第一図の線B) = 482℃

実験番号	触媒番号	O <sub>2</sub> 対C比	H <sub>2</sub> O対C比
7348	SR-18	0.41	2.58
7238	SR-1	0.44	2.72
7251	SR-1	0.41	2.67
7344	SR-14	0.41	2.58
7331	SR-13	0.41	2.58
7328	SR-18	0.41	2.60
7242	SR-3	0.43	2.71
7340	SR-20	0.41	2.58
7271	SR-7	0.42	2.68
7255	SR-12	0.43	2.65
7288	SR-19	0.42	2.68
7365	SR-22	0.42	2.57
7283	SR-11	0.43	2.66
7307	SR-11	0.42	2.68

表VI (続き)

実験番号	未反応のH C 型		
	H C (a)	CH <sub>4</sub> (b)	オレフィン類 (c)
転化率, %	%	%	%
7348	97.8	2.2	0.0
7238	98.9	3.1	0.0
7251	95.3	4.7	0.0
7344	96.6	3.3	0.0
7331	98.0	3.0	0.0
7328	95.4	2.3	1.6
7242	95.3	4.5	0.0
7340	95.1	2.7	0.0
7271	93.5	5.5	0.6
7255	91.8	7.3	0.7
7288	91.3	5.8	2.4
7365	91.0	5.4	2.6
7293	90.7	5.4	3.4
7307	89.0	6.0	4.6

得られた結果を下表VIにまとめた。

表VII

乾燥生成物	乾燥生成物気体組成, モル%	
気体の成分	測定値	N <sub>2</sub> を含まない基準
H <sub>2</sub>	39.96	62.21
CO	10.74	17.28
CO <sub>2</sub>	12.74	20.45
N <sub>2</sub>	37.88	
CH <sub>4</sub>	0.03	0.05
炭化水素	99.8%(*)	99.8%(*)
転化率		
(*) 反応器に供給される炭化水素の量の重量%		
B. 生産量および温度		
容量生産量率, 常温および常圧における毎時の1		
容量当たりの生産量の容量:		
一体化部分的酸化触媒 (第一図中の項目2)		
		= 131.000
粒状の水蒸気リホーム触媒 (第一図中の項目4)		= 7.050

$$(a) \text{ H C 転化率} = (\text{CO} + \text{CO}_2) P / C P$$

$$(b) \text{ 未反応のCH}_4 = (\text{CH}_4) P / C P$$

$$(c) \text{ 未反応のオレフィン類} =$$

$$(\text{オレフィン類}) P / C P$$

下記の実施例は特定の炭化水素原料供給物類用の好適な態様における本発明の接触部分的酸化方法の操作を説明するものである。

## 実施例6

J P - 4 を含有している炭化水素原料供給物を接触部分的酸化し、次に流出物を実施例3中で使用されたのと同じ触媒を用いて水蒸気リホームングした。原料供給物の性質は下記の如くであった:

A P I 比重: 54.4

硫黄含有量: 30 ppm (重量)

沸点範囲: 138-450°F

芳香族含有量: 15.5 重量%

H<sub>2</sub>O 対炭素の比は2.85であり、そしてO<sub>2</sub> 対炭素のモル比は0.425であった。

内部段階温度 (第一図の項目2 および4の間)

924°C

予備加熱温度 (第一図の線A)

749°C

出口温度 (第一図の線B)

823°C

## 実施例7

液体石油ガス (L P G) 原料供給物を接触部分的酸化し、次に実施例3中で使用されたのと同じ触媒を用いて水蒸気リホームングした。原料供給物の性質は下記の如くであった:

## モル%

エチレン 4.60

プロパン 70.17

プロピレン 25.07

i-ブタン 0.15

n-ブタン 0.01

原料供給物はこの試験用には脱硫されていなかった。H<sub>2</sub>O 対炭素の比は3.11でありそしてO<sub>2</sub> 対炭素のモル比は0.50であった。

得られた結果を下表VIIにまとめた。

906℃

予備加熱温度（第一図の線A） 749℃

出口温度（第一図の線B） 837℃

一般に、本発明の方法は高压において実施される。そのような場合、炭化水素原料、好適には炭化水素原料、を加圧し、そして加熱器中に通してそれを高温に加熱できる。加熱され加圧された原料を次に適当な混合器中で酸素-含有酸化剤気体および水蒸気の形で供給できるH<sub>2</sub>Oと混合した。空気または他の酸化剤気体類を自動的熱リホーミング操作を実施しようとする圧力まで加圧するためには別の空気加圧器を使用でき、そして水蒸気は適当な圧力において発生可能である。空気を酸化剤気体の全部または一部として使用しそして合成気体からの窒素含有量を減じるかまたは実質的に省略することが望ましい場合には、加圧された空気を空気分離区域に送り、その中で酸素が当技術の専門家に公知の手段により加圧された空気から分離されそして入口流の一部として自動

表Ⅶ

乾燥生成物	乾燥生成物気体組成、モル%	
気体の成分	測定値	N <sub>2</sub> を含まない基準
H <sub>2</sub>	39.41	55.38
CO	8.78	14.57
CO <sub>2</sub>	12.08	20.05
N <sub>2</sub>	39.72	
CH <sub>4</sub>	0.00	0.00
炭化水素	100%(*)	100%(*)
転化率		

(\*) 反応器に供給される炭化水素の量の重量%

B. 生産量および温度

容量生産量率、常温および常圧における毎時の1容量当たりの生産量の容量:

一体化部分的酸化触媒（第一図中の項目2）  
= 145,000

粒状の水蒸気リホーミング触媒（第一図中の項目4）  
= 7,800

内部段階温度（第一図の項目2および4の間）

的熱リホーミング器中にはいるための通路用の混合器に送られる。そのような場合には、除去された窒素（並びに例えばアルゴンの如き他の不活性空気気体類）は工程から除かれ、そして普通は窒素気体調生物として回収される。空気分離区域中のアルゴンおよび他の不活性気体類の除去は、それは不活性気体類の集積を減じるため一般に有利であり、その集積は例えばアンモニアまたはメタノール合成過程の如き合成過程中の途中で見出され、そしてそれにより過程から除去しなければならない排気ガスの量が減じられる。

酸化剤気体として作用するかまたはその補充用に酸素流を供するために空気分離プラントを使用する時には、例えば冷却分離方法、膜拡散方法または無機吸収剤もしくは炭素分子ふるいを用いる圧力-振動吸収方法を包含するいずれの適当な型の空気分離方法でも使用できる。自動的熱リホーミング方法から得られる熱を加熱を必要とする空気分離方法用の空気分離区域中で使用でき

る。

## 実施例8

生成物気体を製造しそして試験するために、実施例3中で使用されたのと同じ触媒および原料供給物を使用した。温度および生成物気体の組成に関しては、下表区中に示されているもの以外は全ての条件およびここで得られた結果は実施例3のものと同じであった。

表Ⅷ

A. 流出物組成および炭化水素転化率

乾燥生成物 乾燥生成物気体組成、モル%

気体の成分	測定値
H <sub>2</sub>	41.11
CO	11.52
CO <sub>2</sub>	12.51
N <sub>2</sub>	34.37
CH <sub>4</sub>	0.28
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.01



炭化水素 98.8% (±)

転化率

(±) 反応器に供給される炭化水素の量の重量%

B、生産量および温度

容易生産法、常温および常圧における毎時の1  
容量当たりの生産量の容量:

一体化部分的酸化触媒 (第一図中の項目2)

= 126,000

粒状の水蒸気リホーミング触媒 (第一図中の項

目4) = 6,500

内部段階温度 (第一図の項目2および4の間)

942℃

予備加熱温度 (第一図の線A)

649℃

出口温度 (第一図の線B)

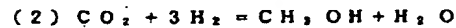
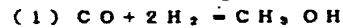
778℃

上記の実施例8は従来の水蒸気リホーミングに  
より転化するのが困難である原料供給物である  
No. 2燃料油の実質的に完全な(98.8%)  
転化に対する該方法の効果を示している。本発明  
の方法はもちろん容易にリホーミングしやすい軽

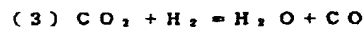
質炭化水素原料類も容易に取扱うことができ、そ  
して比較的高いO<sub>2</sub>対Cの比を使用することもで  
きる。

メタノール合成

メタノール合成用に適している水素および炭素  
酸化物類を含有している合成気体の製造用に、空  
気の窒素が生成物気体中にはいるのを避けるため  
に酸素を酸化剤として使用した。メタノールの  
合成用の基本的化学式を以下に示す:



反応(2)は反応(1)と組合された下記の水-  
気体移行反応を包含しているようにみえる:



上記の化学式からわかる如く、水素対炭素酸化  
物類の比は少なくとも1モルのH<sub>2</sub>対(1/2モ  
ルのCO + 1/2モルのCO<sub>2</sub>)を与えるように  
調節すべきである。本発明に従う自動的熱リホ-  
ミングを使用することにより得られる操作の融通

性のために、触媒上での炭素の沈着問題なしに、  
H<sub>2</sub>O対炭素の比およびO<sub>2</sub>対炭素の比をむしろ  
低い水準に調節できる。この融通性のために、多  
種の原料供給物を用いて水素対炭素酸化物類の出  
口比を調節できる。炭素の沈着部分近くの操作が  
本発明の触媒を用いて可能であるため低いH<sub>2</sub>O  
対炭素の比を使用できる。下表XはH<sub>2</sub>:(1/  
2CO + 1/3CO<sub>2</sub>)の生成するモル比での自  
動的熱リホーミングにおけるこれらの操作条件の  
いくつかの影響を示している。一般に、H<sub>2</sub>/  
(2CO + 3CO<sub>2</sub>)は1以上でなければなら  
ず、すなわち約1.0~2.0、より好適には約  
1.3~約1.5、であるべきである。

表X

入口温度 (第三図の線136)	1200°F
出口温度 (第三図の線144)	1800°F
リホーミング器圧力	30気圧

入口条件		生成物結果	
(第三図の線136)		(第三図の線144)	
		CH <sub>3</sub> OH H <sub>2</sub> /(2CO	
H <sub>2</sub> O/C	O <sub>2</sub> /C	化率, %	+3CO <sub>2</sub> )
3/1	.5734	98.1	0.935
2/1	.5452	98.0	0.9515
1/1	.5054	94.0	0.9655

低いH<sub>2</sub>O対炭素の比は比較的低いO<sub>2</sub>対炭素の  
比の使用を可能にし、それにより酸素分離プラント  
の必要容積を減じることができることは理解さ  
れよう。転化されるメタン(または他の炭化水素  
原料)の総量はそれにより減じられるが、未転化  
の炭化水素は実際に工程に再循環される。すなわ  
ち、メタノール合成過程中の不活性物としてのメ  
タンの効果対必要な酸素分離プラントの価格の間  
に相互関係がある。

下記の実施例9は自動的熱リホーミングを使用  
するメタノール合成プラントの操作を示してお  
り、それにより得られる代表的な結果を示すもの

である。

## 実施例9

メタノール合成反応器へ供給するための天然ガスの自動的熟リホーミング

## リホーミング器入口流 (第四図の線136)

温度: 1200°

 $H_2O/C$ 比: 2.00 $O_2/C$ 比: 0.542

圧力: 67.7気圧

## リホーミング器出口流 (第四図の線144)

温度: 1850°

## 流速—モル/時

	リホーミング器入口流 (第三図の線136)	リホーミング器出口 (第三図の線144)
$H_2$	-	2.0662
$H_2O$	2.0	1.8273
$CH_4$	1.0	0.0533
$CO$	-	0.6375
$CO_2$	.0048	0.3141
$O_2$	.5418	-
$N_2$	.0032	0.0032

(続き)

	リホーミング器入口流 (乾燥基準)	リホーミング器出口 (乾燥基準) モル%
$H_2$	2.0662	67.2
$H_2O$	-	-
$CH_4$	0.0533	1.7
$CO$	0.6375	20.7
$CO_2$	0.3141	10.2
$O_2$	-	-
$N_2$	0.0032	0.2
		100.00

$$H_2 / (2CO + 3CO_2) = 0.932$$

次に第四図を参照して述べると、本発明の一態様に従う合成気体製造区域を包含しているメタノール合成プラントの図式的説明を示している。炭化水素質原料側、この場合炭化水素原料すなわち天然ガス、を管110および炭化水素原料圧縮器112を介して加熱器114中へ送って酸素、水蒸気および下記の如き再循環された排気ガスと

の混合用の混合器116に加えた。

炭化水素原料圧縮器112は炭化水素原料を自動的熟リホーミング操作が実施されるような高圧に圧縮する。加熱器114は一般的なデザインであり、そしてその中の燃料を燃焼させて間接的な熱転移によりその中を通過する流れを予備加熱するための燃焼手段(示されていない)を包含するであろう。

空気圧縮器118には入口管120を介し大気空気が供給され、そしてそれは空気を自動的熟リホーミング操作が実施される圧力に圧縮した。圧縮された空気は管122を介して空気分離区域128に送られ、そこでは酸素が当技術の専門家に公知の適当な手段により圧縮された空気から分離された。生成した酸素流は管130を介して予備加熱用の加熱器114を通して混合器116に供給された。空気分離区域128中では、空気中にあるアルゴンを含む不活性気体も含有している酸素流129が工程から除去され、そして酸素

気体副生物として一般に回収された。

第四図の図式的工程図中に示されている如く、管129は酸素または少なくとも窒素に富んだ流れを空気分離プラントから離して送った。それは大気空気の約1%を構成しているアルゴンの全てではないが相当な割合を含有できる。

構成水を管124を介してそして下記の如くして得られた再循環水と一緒に加え、そしてそれは管126を通過してボイラー供給水ポンプにはいり、そこからそれは管130により熱交換器132中に送られ、その中で水は加熱されて水蒸気となり、そして管134を介して混合器116中に移される。混合された気体類は管136を介して自動的熱リホーミング器142中に送られた。第二図のリホーミング器142は首部分142aおよび主要本体部分142bを有しており、142b中でそれぞれ一体化白金族金属部分的酸化触媒および白金族金属水蒸気リホーミング触媒に露呈された。リホーミング器142中では、炭化水素

原料、水蒸気および酸素の入口流が最初にリホーミング器142の首部分142a内に露呈されている蜂の巣状の一体化担体上に担持されている接触部分的酸化触媒中に送られた。第一の触媒区域からの流出物は自動的熱リホーミング器142の主要本体部分142b内に含有されている白金族金属水蒸気リホーミング触媒からなる第二の触媒区域中に進んだ。一般に上記の如く、入口流の炭化水素原料含有量の全部より少ない部分を第一の触媒区域中で接触的に酸化した。C。以上の炭化水素類が原料の一部を形成するなら、それらは第一の触媒区域中の条件下で水素化分解されてより軽質のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>成分類となった。第二の触媒区域中で実施される水蒸気リホーミング反応はH<sub>2</sub>Oを未酸化の炭化水素類と反応させて水素および一酸化炭素を生成した。一般に、入口流成分類（炭化水素、酸素および水蒸気）は自動的熱リホーミング器142中で反応してH<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oおよび少量の残存メタンを生成し

た。

自動的熱リホーミング器142からの流出物は管144を介して上記の如き熱交換器132中に送られた。冷却された流出物を次に冷却区域138中に送り、その中でそれを分離区域140中での流出気体からの水の分離を実施するのに充分なほどさらに冷却した。冷却された水は管126を介して除去され、そして上記の如きボイラー供給水ポンプ128に送られた。工程流からCO<sub>2</sub>を除去することを希望するなら、スクラッパを分離区域140および圧縮器148の間に簡単に挿入できる。本質的にH<sub>2</sub>、残存している分離されていないH<sub>2</sub>O、未反応のCH<sub>4</sub>、COおよび少量のCO<sub>2</sub>からなるメタノール合成気体を管146を介してメタノール合成過程の合成気体圧縮器148に送った。好適には約2～約10%のCO<sub>2</sub>が合成気体中に残った。圧縮された合成気体はメタノール合成反応器154からの流出物を作らないが管150を通過して熱交換器152中

の直接的熱交換器中に送られ、そして次にメタノール合成反応器中に送られた。

反応器154中では適当なメタノール合成触媒を使用でき、例えば銅、クロム、アルミナおよび/または酸化亜鉛の種々の混合物類がメタノール合成触媒として使用するために知られていた。これらの混合物類の代表的なものは、銅、アルミナおよび酸化亜鉛；クロムおよび酸化亜鉛；銅、クロムおよびアルミナおよび酸化亜鉛である。アルミナ上のパラジウムも効果的なメタノール合成触媒である。

約1000～2000 p s i gの高圧および比較的低温、例えば約150～400℃、において典型的に操作されている合成反応器154内では、水素および炭素酸化物類の約5%だけが反応器154中の通過によりメタノールに転化された。メタノール、合成気体の未反応部分および少量の他の反応生成物類、例えばジメチルエーテルおよびエタノール、を含有している流出物を反応

器154から管156を介して除去し、そして熱交換器152中へ送り、そこでそれを上記の如き流入合成気体に対して冷却した。冷却された気体類を冷却区域158中へ通し、そして次に管160を介して気体-液体分離器162に送り、そこでメタノールおよび生成した高級アルコール類は液化されそして管164を介して除去された。管164中の原料メタノールは約15%の水並びにジメチルエーテルおよびエタノール並びに多分他の高級アルコール類を含有していた。原料メタノールを脱水しそして下記の如き蒸留により精製した。しかしながら、メタノールを燃料として使用するなら、底脚量のエタノールおよび多分他の高級アルコール類がメタノール中に保有されているかもしれない。未反応の合成気体は分離器163の頂部から管165を介して除去され、そして次に合成気体圧縮器148中への通路用の管148中に加えられ、そして次に反応器154に戻された。

42に再循環させることができる。

本発明のメタノール合成気体方法は例えば、天然ガスの供給者が天然ガス用の市場から離れている場所または例えば通常は液体の炭化水素類の如き他の炭化水素原料がメタノールへの転化用に利用されている場所においてすぐ使用できるであろう。

メタノール合成気体の製造用の本発明に従う自動的熱リホーミング器の操作は下記の実施例10により良く説明されており、そこでは液体の石油ガス原料が自動的に熱リホーミングされた。得られた結果を表XIに示した。実施例10の操作は実際には酸化剤流として空気を使用して実施されたが、寄素が自動的熱リホーミング方法において本質的に不活性である限り酸化剤流として酸素を用いても同一のO<sub>2</sub>対炭素およびH<sub>2</sub>O対炭素の比では同一の結果が得られるであろう。表XIの結果は「調定値」および「空素を含まない」基準の両方を報告している。

分離器162から液体状で分離されたメタノールおよび他の生成物類は蒸留カラム168により表わされている蒸留区域に送られ、その中でメタノールは分離されそして生成物として管170から除去された。蒸留カラム168から除去された高級アルコール類およびジメチルエーテルは自動的熱リホーミング器142に再循環させることができた。脱水により容易にエチレンを生成するエタノールを本発明に従って操作されている自動的熱リホーミング器142中で容易にリホーミングできた。しかしながら、エタノールはそれから製造されるエチレンが従来のリホーミング操作中に触媒上で炭素沈着を生じる傾向があるために従来の水蒸気リホーミング方法でリホーミングすることは非常に困難であろう。

メタノール合成過程中的の不純物類および不活性物類の水準を調節するためには、排気ガスを排気管176を介して除去し、そしてそれを管130および混合器116を介してリホーミング器1

#### 実施例10

液体の石油ガス(LPG)原料を実施例3中で使用されたのと同じ触媒類を用いて自動的に熱リホーミングした。原料供給物の組成を以下に示す：

	モル%
エチレン	4.60
プロパン	70.17
プロピレン	25.07
イ-ブタン	0.15
n-ブタン	0.01

原料供給物はこの試験用には脱硫されていなかった。H<sub>2</sub>O対C比は3.11であり、そしてO<sub>2</sub>対C比は0.50であった。得られた結果を表XI中に示す。



表X I

乾燥生成物	乾燥生成物気体組成、モル%	
気体の成分	測定値	N <sub>2</sub> を含まない基準
H <sub>2</sub>	39.4	85.38
CO	8.78	14.57
CO <sub>2</sub>	12.08	20.05
N <sub>2</sub>	38.72	-
CH <sub>4</sub>	0.00	0.00
炭化水素	100%(*)	100%(*)

転化率

(\*) 反応器に供給される炭化水素の量の重量%

B. 生産量および温度

容量生産量率、常圧および常圧における毎時の1  
容量当たりの生産量の容量:

一体化部分的酸化触媒(第一図中の項目2)

= 145,000

粒状の水蒸気リホームグ触媒(第一図中の項  
目4)

= 7,800

内部段階温度(第一図の項目2および4の間)

予備加熱温度(第一図の線A)

748℃

出口温度(第一図の線B)

837℃

実施例10の生成気体中のH<sub>2</sub>対(2CO + 3CO<sub>2</sub>)の比は使用した3.11の高いH<sub>2</sub>O/C比のために0.732であった。比較的低いH<sub>2</sub>O/C水準を有するメタノール合成気体が望ましい。H<sub>2</sub>対炭素酸化物類の比を調節するためにCO<sub>2</sub>をこの気体流から容易に除去できる。気体流からCO<sub>2</sub>を除去すると、少量のCO<sub>2</sub>中に残りながらH<sub>2</sub>対(2CO + 3CO<sub>2</sub>)の比を約1.1~約2.1に容易に調節できる。

## アンモニア合成

第五図を参照して記すと、本発明の一態様に従う合成気体製造区域を包含しているアンモニア合成プラントの図式的説明が示されている。炭化水素原料源、この場合炭化水素原料すなわち天然ガス、を管210および炭化水素原料圧縮器212を介して加熱器214中を通して水蒸気および

下記の如き酸素に富んだ空気との混合用の混合器216に加えた。炭化水素原料圧縮器212は炭化水素原料を自動的熟りホームグ操作が実施されるような高圧に圧縮した。加熱器214は一般的なデザインであり、そしてその中の燃料を燃焼させて間接的な熱転移によりその中を通過する流れを予備加熱するための燃焼手段(示されていない)を包含するであろう。

空気圧縮器218には入口管220を介し大気空気が供給され、そしてそれは空気を自動的熟りホームグ操作が実施される圧力に圧縮した。圧縮された空気は空気分離区域228の周りの管222、224を介して予備加熱用の加熱器214への通路用の管230に送られた。空気圧縮器218からの圧縮された空気の他の部分は管226を通過して空気分離区域228中に送られ、そこで酸素は当技術の専門家に公知の適当な手段により圧縮された空気から分離された。管224からの空気が加えられている生成した酸素流はこのよう

な酸素に富んだ空気を通すために管230を介して予備加熱用の加熱器214を通過して混合器216に供給された。空気分離区域228中では、空気中にあるアルゴンを包含する不活性気体も含有している窒素流229が工程から除去され、そして窒素気体副生物として一般に回収された。

第五図からわかる如く、空気からの純粋な酸素流の完全な分離は必要でないが、自動的熟りホームグ器242へ供給される空気の含有量を富ませるだけの酸素に富んだ流れだけが得られるべきであることはわかるであろう。第五図の図式的工程図中に示されている如く、管229は窒素または少なくとも窒素に富んだ流れを空気分離プラント228から離して運ぶ。それは区域228にはいる大気空気の約1%を構成しているアルゴンの全てではないは相当の割合を含有することができる。

構成水を管232およびボイラー供給水ポンプ234を介して熱交換器132中へ送り、その中

で水は下記の如きその後の点から再循環された再循環水と一緒に加熱されそして水蒸気が発生する。熱交換器236中で発生した水蒸気は管238を介して混合器216に送られる。混合器216中で得られた酸素に富んだ空気、水蒸気および炭化水素原料の混合物は入口管240を介して自動的熱リホーミング器242中に加えられる。

リホーミング器242中では、炭化水素原料、水蒸気および酸素の入口流が最初にリホーミング器242の首部分242a内に露呈されている蜂の巣状の一体化担体上に担持されている接触部分的酸化触媒中に送られた。第一の触媒区域からの流出物は自動的熱リホーミング器242の主要本体部分242b内に含有されている白金族金属水蒸気リホーミング触媒からなる第二の触媒区域中に入った。一般に上記の如く、入口流の炭化水素原料含有量の全部より少ない部分を第一の触媒区域中で接触的に酸化した。C<sub>1</sub>以上の炭化水素類が原料の一部を形成するなら、それらは第一の触

媒区域中の条件下で水蒸気分解されてより軽質のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>成分類となった。第二の触媒区域中で実施される水蒸気リホーミング反応は、H<sub>2</sub>Oを未酸化の炭化水素類と反応させて水素および一酸化炭素を生成した。一般に入口流成分類（炭化水素、酸素および水蒸気）は自動的熱リホーミング器242中で反応してH<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oおよび少量の残存メタンを生成した。

自動的熱リホーミング器242からの流出物は管244を介して上記の如き熱交換器236中に送られた。管244中の流出物の温度は過熱された水蒸気が熱交換器236中で効果的に発生するのに充分高いものである。交換器236中での熱交換後に自動的熱リホーミング器242からの流出物は管248を介して高温移動転化区域250に送られた。側流は管248を介して通って高温移送転化区域250にはいつてくる流出物中の水蒸気の割合を高めて移動転化用の反応条件を改良することができ

る。

典型的には、自動的熱リホーミング器242からの管244中の流出物の温度は1600～1900°F（871～1038℃）の温度であることができ、そしてそれは熱交換器236中で下記の如き移動転化用に適している温度である約800～900°F（427～482℃）の温度に冷却されるであろう。

移動転化器は一般に流れリホーミング操作と共に使用される。流れリホーミングにおいて、炭化水素はH<sub>2</sub>Oと反応して主として水素および一酸化炭素並びに未反応の炭化水素類を含有している生成物気体を生成する。一酸化炭素水率を減少させそして水素収率を高めるためには、水蒸気リホーミング方法の流出物をいわゆる移動転化器中に送ることもでき、その中で流出物を公知の型の触媒と接触させ、その上で下記の反応式に従い一酸化炭素がH<sub>2</sub>Oと反応して二酸化炭素および水素を生成するであろう：



この水気体移動反応はしばしば二段階、すなわち高い反応速度を確保するための第一の高温段階、例えば800～900°F（427～482℃）、および反応の全体的収率を高めるための第二の低温段階、例えば700～750°F（371～399℃）、で実施される。従って、第五図に示されている如く、リホーミング器242からの流出物は管244、246を介して高温移動反応器区域250中に送られ、その中でそれは適当な触媒と接触して移動反応を実施する。区域250から出ると、移動-反応した流出物は管252を介して硫黄処理区域254に送られ、それは例えば公知の酸化鉄または酸化亜鉛乾燥除去方法の如き気体流の硫黄含有量を除去もしくは減少するための適当な装置或いは硫黄および硫黄化合物類を除去するための公知の湿潤方法からなることができる。硫黄処理区域254からの処理された流出物は管256を介して低温移動反応器区域258

に送られ、その中で第二の低温移動反応が実施されて一酸化炭素が二酸化炭素および水素に転化される。主として $N_2$ 、 $H_2$ 、 $CO_2$ および $H_2O$ を含有している生成した水素および窒素に富んだ気体量が低温移動転化器区域258から管260を介して選択的酸化区域270中に加えられるために送られた。

選択的酸化区域270に送られる前に低温移動反応器区域258からの流出物は冷却および分離区域262中で冷却されそして水がそこで液化される。生成した液化された水が構成水と一緒に管266を介してボイラー供給水ポンプ234から熱交換器236に送られる。気体は冷却区域282中で選択酸化区域270中で実施される選択酸化反応に過している温度に冷却され、そこには冷却された流出物は管260を介して送られる。他の酸素は選択的酸化区域270にはいる流出物中に加えられ、そしてそれには管272を介して圧縮空気の側流を取り入れそしてこれは選択酸化

区域270中への通路用の管260中で冷却された流出物と混合することにより行われた。管272を介して加えられる補充用空気の量は、選択酸化方法用に充分な酸素を供給するためおよび約3:1の生成物合成気体中での酸素対水素のモル比の両方を与えるように計算された。選択酸化区域270はいずれの選択的酸化方法であってもよく、ここでは流出物中に含まれている残存一酸化炭素が触媒と接触して水素の存在下で一酸化炭素を二酸化炭素に酸化させる。この目的用の非常に効果的な触媒はエンゲルハート・コーポレーションにより商標SELECTOXOとして販売されている。アンモニア製造操作において使用される選択的酸化方法は、エンゲルハート・コーポレーションに譲渡されたBonacci他の1980年12月9日に発行された米国特許明細書4,238,468中に示されている。選択的酸化処理後に、処理された流出物は管274を介して一酸化炭素除去区域276に送られ、そこで流出物の

残存二酸化炭素含有量が適当な公知の方法によりさらに減じられる。合成気体中の二酸化炭素の除去または非常に低い値までの減少は、特別の温度および圧力条件下ではアンモニアと反応してカルバメートを生ずるという点で有利であり、そしてこれはもちろんアンモニア合成方法において望ましくない。

従って、選択的酸化方法は痕跡量の炭素酸化物の除去または減少用に使用され、そしてそれは下記の如くメタン化区域282中で生成するメタンの量を最少にするため望ましい。そのようなメタンの生成は生成物である水素を消費しそして一酸化炭素含有量を区域270中で実行可能に減少させることが好適である。

二酸化炭素が減じられた流出物は管278を介して第二の冷却および分離区域280中に送られ、その中では他の水がそこから液化されそして水液化物を管268、288を介して工程に水蒸気として戻すための熱交換器238に再循環させ

ることができる。

冷却された気体を次にメタン化区域282中に送り、そこで残存炭素酸化物類がメタン化段階において触媒上に接触し、該段階において水素が $CO$ および $CO_2$ と反応してメタンを生ずる。メタン化区域中で反応するために利用される炭素酸化物類の残存量が非常に少ないことが推奨される。生成したメタンはアンモニア合成方法では不活性でありそしてその中で増加する傾向がある。従って、メタンを他の不活性物と一緒にアンモニア合成過程から排気しなければならない。しかしこれはアンモニア合成触媒毒である一酸化炭素または上記のアンモニアと反応して爆発的に分解可能な固体のカルバメートを生ずる二酸化炭素のアンモニア合成においては悪影響に対して好適なことである。

メタン化区域282からの流出物はそこから生成物合成気体として除去され、そして管284を通じてアンモニア合成工程に送られる。第五図は

いわゆるアンモニア合成過程を説明しており、そこで管284からの生成物合成気体は管286を介して合成気体圧縮器288に送られ、その中でそれは高圧、すなわち1,000~15,000 psi、にアンモニア合成用に適している約200~600°Cの比較的低温において圧縮される。圧縮された合成気体は管290を介してアンモニア合成反応器292に送られ、その中には窒素を水素と反応させてアンモニアを生成するのに適している触媒が含有されている。合成気体中の少量だけの窒素および水素がアンモニア合成反応器292の触媒により一同通過でアンモニアに転化され、そして部分的に反応した気体が冷却および分離区域294中に送られ、その中で流出物はアンモニアをそこから液体として液化させるのに充分なほど冷却される。アンモニア合成触媒は $K_2O$ 、 $SiO_2$ 、および $Al_2O_3$ で三重に促進されている触媒化物質類( $Fe_2O_3$ 、および $FeO$ )からなっている。種々の形および型のこのアンモニ

ア合成触媒または他のアンモニア合成触媒を使用できる。典型的な組成は、 $Fe_2O_3$ 、64-66重量%;  $FeO$  29-31重量%;  $Al_2O_3$ 、2-3重量%;  $SiO_2$ 、0-0.8重量%;  $K_2O$ 、0-2重量%である。アンモニアは管296を介して除去される。貯存している合成気体は管298を介して再循環され、その中で管284からの新しい合成気体が補充され、そしてアンモニア合成過程中に再循環させられる。過程中の不活性気体の増加を調節するために、排気管299はアンモニア合成過程中に循環している気体の一部分を除去する。管299から除去された排気ガスを当技術の専門家に公知の如く処理してそこからアルゴン、アンモニア、メタン、 $CO_2$ 、および他の不純物類を除去し、そして合成気体として工程に戻すこともできる。

一般に、アンモニア合成気体を発生させるための自動的熱リホーミング用の主要な操作条件は予備加熱すなわち入口温度(第五図の線240にお

ける)、自動的熱リホーミング器242内および入口流内(第五図の線240)の圧力、酸素対炭素の比、 $H_2O$ 対炭素の比、並びに $N_2$ 対炭素の比である。炭素に関する記述はもちろん炭化水素の炭素含有量であり、そしてそのような比の全ては炭素の原子数に対する $O_2$ または $H_2O$ のモル数として表わされている。該方法は普通炭素触媒化物質類を合成気体製造の一部として水素に転化させ、アンモニア合成用には自動的熱リホーミング器を示す( $CO + H_2$ )/ $N_2$ のモル比が約3:1であることが望ましい。

上記の如き自動的熱リホーミング方法を使用することにより、多種の炭化水素原料類を使用できそして酸素および水素を含有している合成気体に効率的にしかも経済的に転化させることができる。上記の如き石油および石炭から誘導される炭化水素類のおよび炭素-含有化合物類を与える生物-誘導された原料類、例えばメタン並びに $H_2O$ および $N$ を化合物中または元素状で使用

できる。そのような原料類は硫黄または硫黄化合物類も含有できる。原料の硫黄含有が充分高いなら、第五図中に示されている如き硫黄処理区域が一般に必要であろう。酸素および窒素が認められる場で生物-誘導された原料中に存在しているなら、それらは工程用の「空気」の少なくとも一部分を提供することもでき、従って工程に加えられる大気空気を減少させることができる。

下記の実施例11および12は本発明に従って使用される自動的熱リホーミング器用の典型的な操作条件を示している。実施例により示されている如く、一般に合成気体中のメタン含有量の過度の増加を避けるためには圧力を高めながら $H_2O$ 対 $C$ の比を増加させる。





	実施例 1 1	実施例 1 2
圧力	35気圧(525psia)	67.7気圧(1015psia)
流入温度	1200°F(649℃)	1200°F(649℃)
流入流 (第五 図の線240)		
(ポンドー モル/時間)	(モル%)	(モル%)
CH <sub>4</sub>	1.000 (20.0)	1.000 (18.2)
H <sub>2</sub> O	2.500 (50.0)	3.000 (54.5)
O <sub>2</sub>	0.5722(11.4)	0.6012(10.8)
N <sub>2</sub>	0.9300(18.6)	0.8060(18.4)
流出流 (第五 図の線244)		
(ポンドー モル/時間)		
CH <sub>4</sub>	0.0195(0.3)	0.0198(0.3)
H <sub>2</sub> O	2.275 (35.5)	2.8087(40.8)

ント314に運ばれ、そこには水および空気が供給されそしてその中で石炭が燃焼してプラントに必要な水蒸気および電力が発生する。

粗い石炭流は手段316により石炭気化器318に供給される。石炭気化器318は例えば回転底格子を有するLurgi型固定床反応器の如き適当なデザインであることができる。水蒸気は管320、322を介して粉末プラント314から石炭気化器318に送られる。

空気分離プラント324には空気が供給されており、そしてそれは適当な技術により空気から酸素流を分離する。酸素は管326を介して除去され、そして酸素は管328、330を介して石炭気化器318に移される。上記の如きLurgi型石炭気化器デザインの場合には水蒸気および酸素が粗い石炭粒子の降下流と対流的に気化器中に送られる。石炭気化器318中で保たれている温度および圧力の条件下では、気化剤SGは石炭気化器3418中で液体の炭化水素副生物と一緒に

O <sub>2</sub>	-0-	-0-
N <sub>2</sub>	0.9300(14.5)	0.8060(13.2)
H <sub>2</sub>	2.1830(34.3)	2.1535(31.4)
CO	0.5891(9.4)	0.5846(8.2)
CO <sub>2</sub>	0.3851(6.0)	0.4156(6.0)
出口温度	1775°F(968℃)	1840°F(1004℃)

#### 石炭気化液体粗類からの合成天然ガス製造

第六図に関して記すと、液体炭化水素副生物を二次的SGに転化するために使用される自動的熱リホーミング区域を包含する石炭気化プラントの図式的工程図が示されている。例えばLurgiのデザインに従うものの如き典型的な石炭気化プラントには石炭を粉砕しそしてふるいにかけて石炭粒子を寸法により分類するための石炭粉砕およびふるいわけ区域310および必要であろう例えば洗滌などの如き他の処理が包含されており、該区域310には石炭が適当な手段により選ばれる。微細粉砕された石炭は手段312により粉末プラ

発生し、それらの両者は石炭気化器318から管332を介して除去される。炭は石炭気化器318から管334を介して除去される。気化剤SGおよび液体の炭化水素副生物は冷却区域336中で冷却され、そこから液体の炭化水素副生物が管338を介して除去される。気化剤SGは管340を介して気体生成区域342に送られ、その中で二酸化炭素および硫化水素がそこから適当な公知の処理により除去される。

液体炭化水素副生物は管338を介して気体-液体分離区域346に送られ、ここでアンモニアおよび気化されたフェノール物質を含有している気体状部分が大部分分離されそして管348を介してフェノール類分離区域350の方へ除去され、ここでアンモニアを含有している排気ガスが管382を介して分離および除去される。フェノール類は管354を介して配合区域356に送られ、ここで回収されたフェノール類を気体-液体分離区域346から管358を介して分離され

た液体と混合する。

再混合されたフェノール類および管360中の液体からなる液体炭化水素微生物用の典型的な組成を表XIIに示す。

表XII

典型的な炭化水素液体微生物組成

成分	平均式	平均分子量
1) 油	$C_{15}H_{32}$	180
2) タール	$C_{11}H_{10}O$	158
3) フェノール類	$C_7H_6O$	108
4) 1), 2) および		

3) の配合物  $C_{11}H_{14}O$  162

炭化水素微生物は管360を介して固体分除去区域362に送られ、そこで灰および重質タール成分が分離されそして管364を介して除去される。炭化水素微生物は区域362中での固体分除去用の例えば濾過および/または蒸留の如き適当な技術により処理できる。そのような方法では、炭化水素微生物類中の金属類および残存灰は最重

質タール部分と一緒に除去される。

固体分および金属類および重質タール部分類を除去するための適当な方法または方法の組合せを使用できるが、特に有用なそして効果的な方法は太田頼の譲渡人であるエンゲルハート・コーポレーションにより開発されたARTSM処理である。この方法はアスファルト処理方法を実施するためにARTCATM物質を使用し、それは重質石油または他の炭化水素含有物部分をさらに価値ある物質類に処理するために適するようにさせる処理において非常に有効でありそして効果的である。

管364を介して除去された灰および重質タールはその中の可燃性価値物を燃焼させるための動力プラントに循環されてそれに燃料として供給される石炭を補充する。このようにして処理された液体の炭化水素微生物は管366を介して熱交換

器368中に送られてその中でそれは下記の如き間接的熱交換により加熱され次に混合器370中に送られる。

酸素液は空気分離区域324から管328を介して移され、そして水蒸気は動力プラント314から管320、374を介して下記の如き間接的熱交換用の熱交換器376中に送られ、そして次に混合器379に送られ、そこで酸素、水蒸気および処理された液体炭化水素微生物は混合され、そして管378を介して自動的熟リホーミング器380に入口流として送られる。

リホーミング器380中では炭化水素微生物、水蒸気および酸素の混合物はリホーミング器380の首部分380a中に含まれている第一の触媒区域内で接触的に酸化され、そして比較的軽質の未酸化炭化水素類は比較的軽質の成分類、大部分がC<sub>1</sub>炭化水素類、に水素化分解され、非常に少量のC<sub>2</sub>およびC<sub>3</sub>炭化水素類を伴う。メタンが水素化分解により得られる主な炭化水素生成物

である。自動的熟リホーミング器380に供給される炭化水素微生物の特別の性質およびそこで使用される特別の操作条件によるが、炭化水素微生物は実質的に完全にH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、COおよびCO<sub>2</sub>を含有している気体状の生成物に転化される。しかしながら、相当量の重質炭化水素類が第一の触媒区域からの流出物中に残っているような条件下では第二の触媒区域をリホーミング器380の主要本体部分380b内に配置できる。第二の触媒区域中では水蒸気リホーミング反応は触媒作用を受けて炭化水素類を水素および炭素酸化物類に転化させる。

二次的SG中で高いメタン含有量を与えることが望ましい。従って、管382を介して出ていく気体の出口温度は好適にはリホーミング器380中で生成するC<sub>2</sub>およびC<sub>3</sub>化合物類の量を減少させるように調節される。例えば、管382における約1400°F(760°C)の出口温度は第一の触媒区域内の物質をほとんどがC<sub>1</sub>炭化水素

組、すなわち $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ および $\text{CH}_4$ 、に水素を分解させるのに適足のいくものであることが見出されている。下記の如き一酸化炭素および水素を反応させてメタンとするためのメタン化段階が該方法で簡便に使用されている。従って、リホーミング器380中の条件をその中で得られる気体中で3:1よりわずかに高い水素対一酸化炭素のモル比を提供するように調節することが望ましく、該モル比において二種の気体類が反応してメタンおよび $\text{H}_2\text{O}$ を生成する。

リホーミング器380からの流出気体は管382を介して熱交換器376中に送られ、そこで酸および水蒸気がそれぞれ管372および374を流って混合器370に送られる。リホーミング器流出物を次に熱交換器368中へ送って、管366中にはいつてくる液体の炭化水素副生物を加熱する。冷却されたリホーミング器流出物気体は管382を介して送られて区域384を冷却し、その中で気体は冷却されそして水がそこから管3

86を介して分離される。冷却された二次的SGは管388を介して管340中に送られ、そこで気化剤SGと混合され、そして一緒にされた気体類を次に気体精製区域342に送り、その中で例えば $\text{CO}_2$ および $\text{H}_2\text{S}$ の如き気体類は公知の技術により除かれそして管345を介して除去される。精製された一緒にされた気体類を次にメタン化区域に送り、そこでその中に含まれている一酸化炭素は水素と反応してメタンおよび $\text{H}_2\text{O}$ となり、それによりそこから管392を介して除去される生成物である合成気体の総メタン含有量が増大する。水を除去するための乾燥後に一般に「合成天然ガス」または「SNG」と称されているのはこの生成物である。

下記の実施例は操作条件並びに灰および重質タールをそこから除去するために上記の如く処理されている液体の炭化水素副生物の処理で得られた結果を例示しているものである。

### 実施例13

入口流

(第6図の組成物中の378) ポンドーモル/時

1)原料-表Xの(4)項	828
2)水蒸気	18,216
3)酸素	1,802

$\text{O}_2$ 対Cの比	$\text{H}_2\text{O}$ 対Cの比
0.176	2.00

入口流の温度(第6図中の378)=800°F(427°C)

圧力=3.1気圧。

流出物気体

(第6図の組成物中の382) ポンドーモル/時

$\text{H}_2$	8,325
$\text{H}_2\text{O}$	11,212
$\text{CH}_4$	2,300
$\text{CO}$	2,97
$\text{CO}_2$	4,229

流出物気体の温度(第6図中の382)=1400°F(760°C)

流出物気体の圧力=3.0気圧。

$\text{H}_2\text{O}$ および $\text{CO}_2$ を除去しそして $\text{CO}$ および $\text{H}_2$ をメタン化によって転化すると、主として水素およびメタンを含有している合成の天然ガスが二次的SGから得られ、気化剤SNGから得られる合成の天然ガスを補充する。

### 天然ガスからの液体炭化水素製造

第七図を参照すると、自動的熱リホーミング機部分を包含しているフィッシャートロブス("F-T")合成プラントの図式的説明を示している。メタン含有炭化水素原料源、この場合天然ガス、を加熱器414中に通すための管478を介して管410および炭化水素原料圧縮器412中に加え、そして次に混合器に加え、その中で下記の如き副生物炭化水素類である水蒸気、再循環された二酸化炭素、および酸素と混合する。管478は下記の如く示されているフィッシャートロブス合成方法の経済的に価値の少ない炭化水素副生物類である軽質分および重質分からなる副生

物炭化水素類も選ぶ。炭化水素原料圧縮器412は炭化水素原料を高圧に圧縮し、その圧力で自動的熱リホーミング操作が実施される。加熱器414はいずれの一般的设计であってもよく、そしてそれはその中の燃料を燃焼させてその中を通る流れに対する間接的熱交換により予備加熱を与えるための燃焼器手段(示されていない)を包含できる。

空気圧縮器418には入口管420を介して大気空気が供給され、そして圧縮された空気は流出管422を介して空気分離区域424に送られ、該区域は空気の成分類を分離するための一般的なプラントまたは手段からなっている。本質的に空気の酸素および窒素は分離され、酸素は管426を介して除去されそして分離された酸素は管428を介して加熱器414中に送られ、その中でそれは間接的熱交換により加熱されそして加熱された酸素流は次に混合器416に送られる。空気分離プラント424は例えば冷却部分離方法、膜法

散方法または無機吸収剤もしくは炭素分子ふるいを使用する圧力-振動吸収方法を包含する空気分離方法のいずれの適当な型を使用することができる。

循環水を管430およびボイラー-原料水ポンプ432を介して熱交換器434中に加え、その中で水を下記の如き方法のその後の時点から得られる再循環水と一緒に加熱する。熱交換器434中で発生した水蒸気は管436、438を介して混合器416に送られる。管438中で、管436からの水蒸気は下記の如き方法のその後の時点から再循環される二酸化炭素と混合される。メタン並びに副生物炭化水素類、水蒸気、酸素および再循環された二酸化炭素を混合器416中で充分混合し、そして管440を介して自動的熱リホーミング器442に送る。

リホーミング器442中で、管440を通る入口流混合物は最初にリホーミング器442の首部分442a内に配置されている蜂の巣状の一体化

媒体上に担持されている接触部分的酸化触媒中を通過する。第一の触媒区域からの流出物は自動的熱リホーミング器442の主要本体部分442b中に含有されている白金族金属水蒸気リホーミング触媒からなる第二の触媒区域中に送られる。

一般に、上記の如き入口流440の炭化水素原料含有量の全てよりは少ない部分を第一の触媒区域中で接触的に酸化し、該区域はパラジウムおよび白金の部分的酸化触媒を含有している。F-T副生物炭化水素類の重質分の再循環によりC<sub>3</sub>以上の炭化水素類が第一の触媒区域中の条件下で水素化分解されてそれより軽いC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>成分類、主としてC<sub>1</sub>成分類、になる。F-T方法からのC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>軽質分も自動的熱リホーミング器442中でリホーミングされる。下記の触媒区域中で実施される水蒸気リホーミング反応はH<sub>2</sub>Oを未酸化的炭化水素類と反応させて水素および一酸化炭素を生成する。一般に、自動的熱リホーミング器442中で、炭化水素類は反応してH<sub>2</sub>、C

O、CO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oからなる出口混合物を出口管444中で生成する。

自動的熱リホーミング器442からの流出物は管444を介して上記の如き熱交換器434中に送られる。管444中の流出物の温度は充分高い温度において加熱された水蒸気が熱交換器434中で有効に発生できるように充分高いものである。熱交換器434中での熱交換後に、冷却された流出物は管446を介してCO<sub>2</sub>除去区域448に送られ、その中で二酸化炭素は一般的手段により気体流から分離される。除去された二酸化炭素は管438を介して上記の如き混合器416に再循環される。二酸化炭素排気管450は例えば空気分離プラント424中で分離された酸素中に含まれている残存希ガス類および窒素の如き不活性物の生成を減少する必要があるなら、工程から再循環二酸化炭素の一部を除去する。水もリホーミング器の流出物から除去され、そして管452を介して管430に再循環され、次に該工程

表XIII

生成物気体  $H_2/CO$  比に対する自動的熱リホーミング操作温度の効果

入口温度	1200°F
圧力	400 PSIA
リホーミング器出口温度 (第七図の管444)	1750°F

入口流 (第七図の線440)

モル/時	生成物気体					
場合	$H_2$	$O$	$CH_4$	$CO_2$	$O_2$	$H_2/CO$ 比
(1)	1	1	0.2	.5117	.83	2.22
(2)	2	1	0.2	.5030	1.86	2.79
(3)	1	1	0.4	.5322	.71	1.85
(4)	1	1	0.6	.5500	.63	1.59

F-T合成反応器に供給される合成気体中の  $H_2$  対  $CO$  の希望する比は、F-T合成装置中で使用される反応器の型および使用される工程条件に依存して変えることもできる。下表XIVは300°C

への再循環用にボイラー原料水ポンプに送られる。

そこから二酸化炭素および  $H_2O$  が除去されておりそして本質的に一酸化炭素および水素からなる冷却された流出物気体は管454を介してF-T合成反応器に送られる。F-T方法で使用される反応器の型およびその中で保たれている工程条件により、F-T合成に送るための水素対一酸化炭素の種々の比を選択できる。合成気体中の水素対一酸化炭素の比は、管438を介して再循環される二酸化炭素の比および入口流440中に加えられる  $H_2O$  対炭素の比を調節することにより調節される。下表XIIIは  $CO_2$  および  $H_2O$  の除去後の生成物合成気体の  $H_2$  対  $CO$  比に対する種々のこれらの要素の効果の説明している。(1) ~ (4) の番号のついた四種の場合が示されている。

の操作温度および400 psiaの圧力における典型的な水素対一酸化炭素比を用いる公知のF-T反応器の四種の型を記している。

表XIV

反応器の型	$H_2/CO$
担持床	2.4
管-壁	2.0
スラリー	0.7
沸騰	0.7

本発明に従って使用される自動的熱リホーミング器は、メタン原料またはメタンおよび再循環炭化水素原料のリホーミングにおけるその融通性およびリホーミング器に対して広い比の二酸化炭素再循環物をそれが処理できる能力のため、選択されたいずれの水素対一酸化炭素の比を提供するのに良く適している。一般に、低い  $H_2O$  対炭素の比および高い  $CO_2$  再循環は生成する合成気体中で比較的低い水素対一酸化炭素比を与える。

1.59の水素対  $CO$  比が望ましい表XVに示

されている場合(4)に関して、第七図の工程図に関する典型的な操作条件を以下に記す。

表XV

入口温度	1200°F	(第七図の線440中)
圧力	400 psia	)
流出温度	1750°F	
	(第二図の線444中)	

ポンド		モル/時
リホーミング器		リホーミング器
入口		出口
(第七図の線440)		(第七図の線444)
$H_2$	--	1.6923
$H_2O$	1	1.2358
$CH_4$	1	0.0359
$CO$	--	1.0640
$CO_2$	0.6	0.5000
$O_2$	0.55	--

(続き)

## フィッシャー・トロプス

入口

(第七図の線454)

H <sub>2</sub>	1.6923
H <sub>2</sub> O	--
CH <sub>4</sub>	0.0359
CO	1.0640
CO <sub>2</sub>	--
O <sub>2</sub>	--

再び第七図を参照すると、典型的な二酸化炭素排気速度は自動的熱リホーミング器442に供給される1モルのCH<sub>4</sub>または同等物当たり0.1モルである。自動的リホーミング器442に供給される炭素原子の約90%はF-T反応器中で液体の炭化水素類に転化される。

一般に、適当な型の炭化水素合成反応器、特に公知の型のフィッシャー・トロプス反応器が自動的熱リホーミング器と組合されて本発明に従って

使用できる。しかしながら、ガソリンおよびディーゼル燃料の製造に向いているF-T反応器および工程条件はF-T工程から自動的熱リホーミング器への商業的にあまり望ましくない炭化水素類の再循環量を減少させる傾向があるであろう。スラリー型反応器および担持床型反応器の両者がガソリン製造用に向いている。

第七図に示されている如く、希望する水素対一酸化炭素比の合成気体が管454を介して熱交換器456に送られ、その中でそれはF-T合成反応器458からの流出物と熱交換され、そして加熱された合成気体は管460を介して反応器458中に送られ、そこからそれは管462を通過して出て、そして上記の加熱交換器456中にはいつてくる合成気体と熱交換しながら通過する。

フィッシャー・トロプス合成およびそれを実施するために使用される種々の反応器デザインのフィッシャー・トロプス反応器が当技術でよく知られている。例えば、Wolf-Dieter

Deckwer著、「F-T Process Alternatives Hold Promise」論文、Oil & Gas Journal、1980年11月10日の198~213頁、およびMichael J. Baird, Richard SchehlおよびWilliam P. Haynes著、「ピッツバーグ・エネルギー・テクノロジー・センターにおいて1944年から研究されたフィッシャー・トロプス方法」論文、Ind. Eng. Chem. Res. Dev.、1980、19、175~191頁参照。

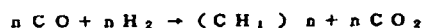
本質的には、フィッシャー・トロプス合成は一酸化炭素の水素化である。種々の化合物類が得られるが、主反応は

$$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow (\text{CH}_2)_n + n\text{H}_2\text{O}$$

によりまとめられる。適当な触媒、例えばFe、を用いると、水も反応し



その結果全体的な反応は



と記すことができる。

ある範囲の炭化水素類が合成において得られ、その分布は使用されるF-T触媒、使用される反応器の型などに依存している。典型的には、合成される炭化水素類はほとんどが18(CH<sub>4</sub>)~約20,000の範囲内の分子量を有する枝分かれしていないパラフィン類およびオレフィン類からなっている。

第七図を参照すると、F-T合成反応の冷却された生成物類は管464を介してカラム466により表わされている蒸留区域に送られ、その中でF-T合成で得られる炭化水素類の混合物が溜分に分離される。第七図に示されている如く、液体石油ガス(LPG)は管468を介して、ガソリン溜分は管470を介して、そしてディーゼル溜分は管472を介して、除去される。明らかに、異なる生成物混合物を得るためおよび混合物の固

表 X VII

二種の型のフィッシャー・トロプス反応器に対する炭化水素収率

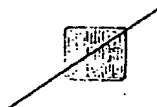
収率、重量%		
炭化水素溜分	担持床	スラリー反応器
C <sub>1</sub>	12.7	2.2
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	36.3	31.7
ガソリン	28.7	56.5
ディーゼル	9.5	7.3
重質分	3.5	0.6
アルコール類	8.1	1.7
酸類	1.2	—
合計	100	100

表 X VII 中で同定されている C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>、重質分、アルコール類および酸類溜分は典型的には炭化水素副生物類として自動的熱リホーミング器 442 に再循環されるであろう。これらの再循環流はオレフィン類並びにいくつかの芳香族類

合を変えるためにフィッシャー・トロプス合成を調節できる。

管 468、470 および 472 から除去された溜分より商業的に価値の少ない軽質および重質分溜分は加熱器 414 中へ送るための管 478 と連結しているそれぞれ管 474 および 476 を介して自動的熱リホーミング器 442 に、HC 圧縮器 412 を介して管 478 中に加えられる天然ガスと一緒に、再循環させることができる。次に炭化水素混合物は加熱器 414 中へ送られ、それは上記の如き混合器 416 に送られる前に間接的に熱交換加熱するためのものである。

表 X VII は F-T 合成反応器の二種の型で得られる典型的な炭化水素生成物および副生物混合物を示している。



を含有するであろう。それにもかかわらず、自動的熱リホーミング器 442 中で使用される白金族金属触媒および本発明に従う自動的熱リホーミング器 442 の操作により、このリホーミングの難しい原料を効果的にリホーミングさせて水素および一酸化炭素をそこから供することができる。もちろんガソリンおよびディーゼル溜分も価値ある生成物類である。

本発明をそれらの特に好適な態様に関して詳細に記してきたが、当技術の専門家は前記の事項を読みそして理解した時には本発明および特許請求の範囲の精神および範囲内であるなら該好適な態様を変更できることは理解されよう。

#### 4 [図面の簡単な説明]

第一図は本発明に従う接触部分的酸化装置を具体化している自動的熱リホーミング器の研究室用またはパイロットプラント寸法の態様の図式的な断面拡大図である。

第二図は本発明に従う接触部分的酸化方法を水

素に富んだ気体の製造用の工業用ブランド中に一体化する一方法を説明しているプラントの工程図である。

第三図は第二図中に示されているプラント中で使用するのに適している本発明に従う接触部分的酸化装置を用いる自動的熱リホーミング器の商業的プラント寸法の態様の断面拡大立方面図である。

第三 A 図は第三図の装置の接触部分的酸化部分の拡大部分図である。

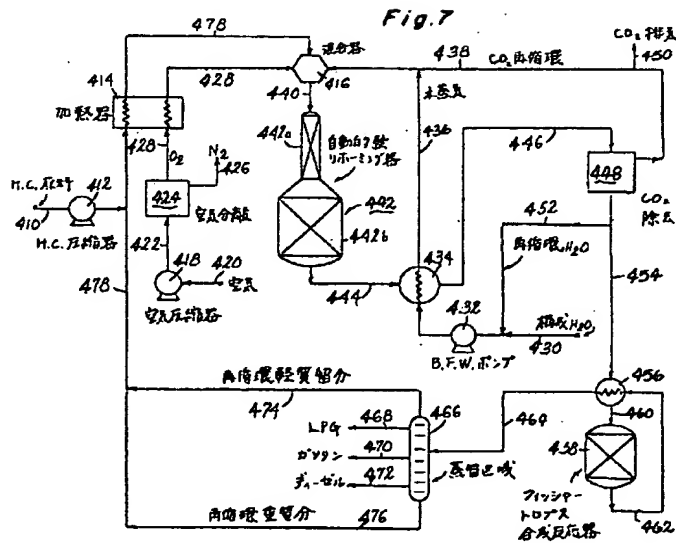
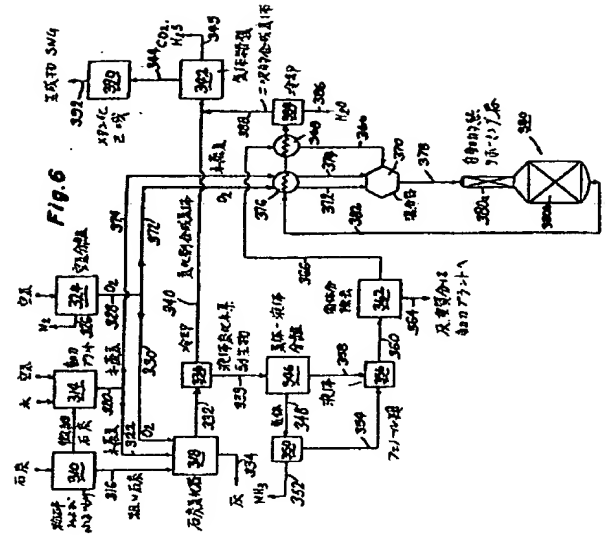
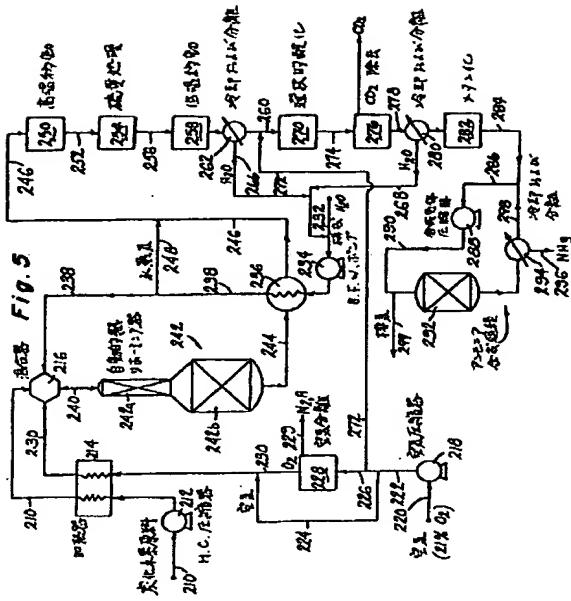
第四図は本発明の一態様に従う合成気体製造区域を包含しているメタノール合成プラントの図式的工程図であり、該合成気体区域は自動的熱リホーミング器を包含している。

第五図は本発明の一態様に従う合成気体製造区域に包含されているアンモニア合成プラントの図式的工程図であり、該合成気体区域は自動的熱リホーミング器を包含している。

第六図は石炭気化器からの液体炭化水素副生物を二次的合成天然ガスに転化させるための自動的







昭和58年12月29日

## 第1頁の続き

優先権主張 ③1982年9月30日③米国(US)

①430200

③1982年9月30日③米国(US)

①430320

③1982年9月30日③米国(US)

①430451

③1982年9月30日③米国(US)

①430452

⑦発 明 者 ウィリアム・テイー・マクシア  
・サードアメリカ合衆国ニュージャージー  
州08836マーチンズビル・ウ  
イマツクロード774⑧発 明 者 ロバート・エム・ヤリントン  
アメリカ合衆国ニュージャージー  
州07090ウエストフィールド  
・ウインチウツドロード320⑨発 明 者 ウィリアム・ビュカナン  
アメリカ合衆国ニュージャージー  
州07090ウエストフィールド  
マーセラドライブ737

特許庁長官 若杉和夫殿

## 1. 事件の表示

昭和58年特許願第179530号

## 2. 発明の名称

水素に富んだ気体を製造する方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 アメリカ合衆国ニュージャージー州08830  
イセリン・ウッドアベニューサウス70

名称 エンゲルハート・コーポレーション

## 4. 代 理 人

住所 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本白転車会館

氏名 (6078) 代理人 小田島 平 吉



## 5. 補正命令の日付

なし

## 6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

## 7. 補正の内容

本願明細書の「特許請求の範囲」を別紙の通り訂正する。

## 別紙

## 〔特許請求の範囲〕

1. 炭化水素質原料、 $H_2O$ および酸素含有酸化剤気体を含有する入口流を少なくとも該炭化水素質原料の接触酸化を開始するのに充分な高さの予備加熱温度に予備加熱し、そして該予備加熱した入口流を第一の触媒区域(24a)中に導入してその中で接触部分的酸化を行うことにより水素に富んだ気体を製造する方法において、

(a) 第一の触媒区域(24a)がその中に伸びている複数の気体流通路を有しそしてその中に分散されている触媒有効量のパラジウムおよび白金触媒成分を有する一体化物体(27)を含有し、該第一の触媒区域(24a)中に導入する炭化水素質原料、 $H_2O$ および酸素の量を該入口流中で少なくとも約0.5の $H_2O$ 対Cの比および少なくとも約0.2の $O_2$ 対Cの比を保つが該原料の全ての炭素を $CO_2$ に酸化させるのに必要な化学量論的量の酸素より少ないように調節し、

(b) 該第一の触媒区域(24a)中の予備加熱した入口流を該一体化物体(27)上で該パラジウムおよび白金触媒成分と接触させてその中で少なくとも充分量の該炭化水素原料の接触酸化を開始および持続させて、該第一の触媒区域(24a)中で未酸化の $C_2$ もしくは存在しているならそれより高級な炭化水素を $C_4$ 以下の炭化水素類に分解させるのに少なくとも充分高いような高温を得、ここで該一体化物体(27)の少なくとも一部の温度は該入口流の発火温度より少なくとも約121℃高く、それにより主として水素、炭素酸化物類および該軽質炭化水素類を含有する第一の触媒区域流出物を生成し、そして

(c) 第一の触媒区域流出物を水素に富んだ気体として取り出す、

ことを特徴とする方法。

2. さらに炭化水素質原料が炭化水素原料であり、そして段階(b)で得られる高温が該第一触媒区域流出物中に残存している炭化水素を外部か

ら熱をそれに供給する必要なしに触媒的に水蒸気リホーミングするのに充分な高さであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. さらに該第一の触媒区域(24a)が該一体化物体上に担持されている耐火性酸化金属担体層上に広がっているパラジウム、白金および、任意にロジウム触媒成分を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1または2項に記載の方法。

4. さらに毎時1触媒容量当たり少なくとも100:000容積の容量速度を該第一の触媒区域(24a)中で保つことを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

5. さらに該第一の触媒区域(24a)中に導入する炭化水素原料、 $H_2O$ および酸素の量をその中で約0.5~5の $H_2O$ 対C比および約0.2~0.8の $O_2$ 対C比を与えるように調節することを特徴とする特許請求の範囲第1または2項に記載の方法。

6. さらに該方法をほぼ大気圧から142kg/

cm<sup>2</sup>までの圧力において実施することを特徴とする特許請求の範囲第1または2項に記載の方法。

7. さらに該第一の触媒区域流出物を高温に保ちながら該第一の触媒区域(24a)から白金族金属水蒸気リホーミング触媒(31)を中に含有している第二の触媒区域(24b)に送り、そして該第二の触媒区域(24b)中で該水蒸気リホーミング触媒(31)と接触させて該第一の触媒区域流出物中の炭化水素類を $H_2O$ と反応させてそこから水素および炭素化合物類を生成させ、そして該第二の触媒区域(24b)の流出物を水素に富んだ気体として取り出し、

さらに該酸化剤気体が酸素に富んでいる空気を含みそしてそこで該第一の触媒区域(24a)中に導入する原料、 $H_2O$ および酸素の量を該入口流中で約0.5~5の $H_2O$ 対C比および約0.35~0.65の $O_2$ 対C比を維持するように調節し、そして該第二の触媒区域(24b)

の該流出物が冷却された合成気体を含み、該冷却された合成気体中の一酸化炭素を $H_2O$ と反応させて水素を生成し、硫酸含有化合物類および $H_2O$ を該合成気体から除去し、該合成気体をアンモニア合成過程(286、290、292、298)中に通して水素を窒素とアンモニア合成触媒上でアンモニア合成条件において反応させ、そしてアンモニアを該アンモニア合成過程から生成物として取り出すことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

8. さらに該炭化水素原料が炭化水素原料であり、入口流(240)中の空気を少なくとも約33容積%の、好適には約33~50容積%の酸素まで富化し、そして予備加熱温度が約427~760℃であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の方法。

9. さらに該第一の触媒区域(24a)中に導入する原料、 $H_2O$ 、空気および酸素の量を該入口流(240)中で約1~4の $H_2O$ 対C比およ

び約0.5~0.6の $O_2$ 対C比を与えるように調節し、そして該方法を高圧で実施することを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の方法。

10. さらに該第一の触媒区域(242a)を約954~1316℃の温度に保ち、そして該第一の触媒区域流出物を該第二の触媒区域(242b)中に実質的に同一の温度で導入することを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の方法。

11. 第二の触媒区域の触媒有効金属類が90~100重量%の、好適には80~60重量%の白金および10~90重量%の、好適には20~40重量%のロジウムを含む特許請求の範囲第7項記載の方法。

12. さらに該第一の触媒区域流出物を高温に保ちながら該第一の触媒区域(24a)から白金族金属水蒸気リホーミング触媒(31)を中に含有している第二の触媒区域(24b)に送り、そして該第二の触媒区域(24b)中で該水蒸気リホーミング触媒(31)と接触させて該第一の触媒

区域流出物中の炭化水素類を $H_2O$ と反応させてそこから水素および炭素酸化物類を生成させ、そして該第二の脱媒区域(24b)の流出物を水素に富んだ気体として取り出し、

さらに該酸化剤気体が酸素を含有しそして該第一の脱媒区域(142a)中に導入する原料、 $H_2O$ および酸素の量を該入口流(136)中で約0.5~3の $H_2O$ 対C比および約0.35~0.85の $O_2$ 対C比を維持するように調節し、そして該第二の脱媒区域の脱媒出物が合成気体を含有し、該合成気体を冷却しそして酸素含有化合物類および $H_2O$ を該合成気体から除去し、該合成気体をメタノール合成過程(148, 150, 154, 156, 160, 166)中を通して水素を炭素酸化物類とメタノール合成脱媒上でメタノール合成条件において反応させ、そしてメタノールを該メタノール合成過程から生成物として取り出すことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

重量%のロジウムを含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

17. さらに該第一の脱媒区域流出物を高温に保ちながら該第一の脱媒区域(24a)から白金族金属水蒸気リホーミング脱媒(31)を中に含有している第二の脱媒区域(24b)に送り、そして該第二の脱媒区域(24b)中で該水蒸気リホーミング脱媒(31)と接触させて該第一の脱媒区域流出物中の炭化水素類を $H_2O$ と反応させてそこから水素および炭素酸化物類を生成させ、そして該第二の脱媒区域(24b)の流出物を水素に富んだ気体として取り出し、

さらに該炭化水素質原料が石炭気化方法の液体炭化水素類生物を含有し、そこでは石炭を水蒸気および酸素と反応させて(1)メタン化して合成の天然ガスを生成する気化剤合成気体、および(11)該液体炭化水素類生物を製造し、そしてここで該入口流を約649℃以下の温度に予備加熱し、そして該一体化物(27)の少なくとも

13. さらに該炭化水素質原料が炭化水素原料であり、そして予備加熱温度が約472~760℃であることを特徴とする特許請求の範囲第12項記載の方法。

14. さらに該第一の脱媒区域(142a)中に導入する原料、 $H_2O$ および酸素の量を該入口流(136)中で約1~2.5の $H_2O$ 対C比および約0.5~0.6の $O_2$ 対C比を維持するように調節し、そして該方法を高压で実施することを特徴とする特許請求の範囲第13項記載の方法。

15. さらに該第一の脱媒区域を約954~1316℃の温度に保ち、そして該第一の脱媒区域流出物を該第二の脱媒区域中に実質的に同一の温度で導入することを特徴とする特許請求の範囲第13項記載の方法。

16. 第二の脱媒区域の脱媒有効金属類が90~10重量%の、好適には80~60重量%の白金および10~90重量%の、好適には20~40

一部の温度は該入口流の発火温度より少なくとも約139℃高いが約1,093℃以下であり、該酸化剤気体が酸素を含み、そして該第一の脱媒区域中に導入する液体炭化水素類生物、 $H_2O$ および酸素の量を、該入口流(378)中で約0.5~5の $H_2O$ 対C比および約0.15~0.4の $O_2$ 対C比を維持するように調節し、それにより主としてメタン、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、 $H_2O$ および $C_2 \sim C_4$ 炭化水素類を含有する第一の脱媒区域流出物を生成し、そこで該流出物を処理区域(384, 342)を通して二酸化炭素および水をそれから除去し、このように処理した第一の脱媒区域流出物を二次的合成気体として取り出し、そして該気化剤合成気体および該二次的合成気体をメタン化区域(390)中でメタン化してそれから合成の天然ガスを生ずることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

18. さらに該第一の脱媒区域流出物を高温に保ちながら該第一の脱媒区域(380a)から中に

水素気リホーミング触媒を含有している第二の触媒区域(380b)に渡し、そして該第一の触媒区域流出物を該第二の触媒区域(380b)中で該水素気リホーミング触媒(31)と接触させてその中の炭化水素類を $H_2O$ と反応させてそれから水素および炭素酸化物類を生成し、そして該第二の触媒区域流出物を該流出物として該反応区域(384、342)に送ることを特徴とする特許請求の範囲第17項記載の方法。

19. さらに予備加熱温度が約427~649℃であることを特徴とする特許請求の範囲第18項記載の方法。

20. さらに該第一の触媒区域(380a)を約760~1093℃の温度に保ち、そして該第一の触媒区域流出物を該第二の触媒区域(380b)中に実質的に同一の温度で導入することを特徴とする特許請求の範囲第18項記載の方法。

21. 第二の触媒区域の触媒有効金属類が90~10重量%の、好適には80~60重量%の白金

および10~90重量%の、好適には20~40重量%のロジウムを含む特許請求の範囲第17項記載の方法。

22. さらに該第一の触媒区域流出物を高圧に保ちながら該第一の触媒区域(24a)から白金族金属水素気リホーミング触媒(31)を中に含有している第二の触媒区域(24b)に送り、そして該第二の触媒区域(24b)中で該水素気リホーミング触媒(31)と接触させて該第一の触媒区域流出物中の炭化水素類を $H_2O$ と反応させてそこから水素および炭素酸化物類を生成させ、そして該第二の触媒区域(24b)の流出物を水素に富んだ気体として取り出し、

さらに該炭化水素質原料が通常は気体の炭化水素原料であり、該触媒化剤気体が酸素を含有し、そして該第一の触媒区域(442a)中に導入する原料、 $H_2O$ および酸素の量を該入口流中で約0.5~5の $H_2O$ 対C比および約0.4~約0.65の $O_2$ 対C比を維持するように調節

し、該第二の触媒区域(442b)の流出物が水素、一酸化炭素および二酸化炭素を含有している気体混合物を含み、そしてそれを二酸化炭素除去区域(448)に送り、そこで二酸化炭素をそれから分離し、分離した二酸化炭素を該入口流(440)に入口流が約5~20モル%の二酸化炭素を含有するのに充分な量で再循環させ、そして該第二の触媒区域(442b)の二酸化炭素除去流出物を水素および炭素酸化物類を含有している合成気体として得ることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

23. さらに水素および炭素酸化物類を含有する該合成気体を炭化水素合成反応器(458)に渡しそこで $CO$ および $H_2$ を反応させて異なる分子の通常は液体の炭化水素類を含む炭化水素類を生成し、生成した炭化水素類を生成物および副生物流に分離し、そして生成した炭化水素類の副生物流を該入口流(440)に該炭化水素原料の一部として再循環させ、そして炭化水素類の生

成物流を取り出すことにより、該合成気体から通常は液体の炭化水素類を合成することを特徴とする特許請求の範囲第22項記載の方法。

24. さらに予備加熱温度が約427~760℃でありそして該方法を高圧で実施することを特徴とする特許請求の範囲第23項記載の方法。

25. さらに該第一の触媒区域(442a)を約954~1316℃の温度に保ち、そして該第一の触媒区域流出物を該第二の触媒区域(442b)中に実質的に同一の温度で導入することを特徴とする特許請求の範囲第24項記載の方法。

26. 第一の触媒区域の触媒有効金属類が10~90重量%の、好適には25~75重量%のパラジウムおよび90~10重量%の、好適には75~25重量%の白金を含む特許請求の範囲第1または1項に記載の方法。

27. 第一の触媒区域の触媒有効金属類が60~40重量%のパラジウムおよび40~60重量%の白金を含む特許請求の範囲第26項記載の方

特開昭59- 97501(45)

Fig.